

BR 11/12/020



**ESTUDO DA RADIÓLISE DO ÁCIDO SUCCÍNICO – APLICAÇÃO
EM DOSIMETRIA DE ALTAS DOSES**

Leonardo Gondim de Andrade e Silva

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 082
IEA - DT - 082**

SETEMBRO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**ESTUDO DA RADIÓLISE DO ÁCIDO SUCCÍNICO - APLICAÇÃO
EM DOSIMETRIA DE ALTAS DOSES**

Leonardo Gondim de Andrade e Silva

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" - Orientador Prof. Dr. Fausto Walter de Lima.
Apresentada e defendida em 22 de dezembro de 1977,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

...Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	7
II.1 – Linha de Vácuo	7
II.2 – Preparação das Amostras	10
II.2.1 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico	10
II.2.2 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico Submetidas a um Aquecimento Prévio à Irradiação	10
II.2.3 – Amostras de Pó de Ácido Succínico Preparadas sob Atmosfera de Nitrogênio ..	10
II.2.4 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico Submetidas à Pré-Sublimação ..	13
II.2.5 – Amostras de Ácido Succínico Preparadas por Recristalização do Ácido em Solução de Benzeno	13
II.2.6 – Amostras de Etanol e Etanol Ácido Succínico para Serem Analisadas no Espectrômetro RPE	13
II.3 – Irradiação das Amostras	18
II.4 – Análise dos Produtos Gasosos	18
II.5 – Obtenção de Espectros no Espectrômetro RPE	27
II.6 – Medida do Diâmetro das Partículas de Pó e de Cristais de Ácido Succínico	27
CAPÍTULO III	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS PRODUTOS GASOSOS DA RADIÓLISE DO ÁCIDO SUCCÍNICO	28
III.1 – Estudo do Efeito da Dose de Radiação Gamma e da Condição dos Cristais de Ácido Succínico Sobre a Formação de CO_2 e de $CO + H_2$	28
III.2 – Estudo do Efeito da Área Superficial das Amostras de Ácido Succínico Sobre o Rendimento de $CO + H_2$	32
III.3 – Estudo do Efeito do Aquecimento Prévio à Operação de Irradiação das Amostras de Ácido Succínico Sobre o Rendimento de CO_2 e de $CO + H_2$	32
III.4 – Estudo do Efeito do Oxigênio do Ar Sobre a Formação de $CO + H_2$ em Amostras de Pó de Ácido Succínico	32
III.5 – Estudo do Efeito da Pré-Sublimação Sobre a Formação de $CO + H_2$ em Amostras de Pó de Ácido Succínico	32
III.6 – Estudo do Efeito de uma Recristalização Rápida do Ácido Succínico, Sobre o Rendimento de $CO + H_2$	40

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS ÀS DETERMINAÇÕES ESPECTRAIS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	40
IV.1 – Determinação da Potência de Microonda para a Obtenção dos Espectros	40
IV.2 – Estudo Sobre o Decaimento do Sinal do Elétron Preso em Amostra de Etanol Puro Irrradiado a 77 K	42
IV.3 – Estudo dos Espectros de Amostras de Etanol Puro	42
IV.4 – Estudo dos Espectros de Amostras Correspondentes ao Sistema Etanol-Ácido Succínico	42

CAPÍTULO V

DOSÍMETRO DE ÁCIDO SUCCÍNICO	51
V.1 – Cálculo da Dose de Radiação	52

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	52
-------------------------------------	----

APÊNDICE I

O ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	58
--	----

APÊNDICE II

PROGRAMA USADO NAS SUBTRAÇÕES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA, (LINGUAGEM FORTRAN IV)	60
--	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
---	----

ESTUDO DA RADIÓLISE DO ÁCIDO SUCCÍNICO – APLICAÇÃO EM DOSIMETRIA DE ALTAS DOSES

Leonardo Gondim de Andrade e Silva

RESUMO

Estuda-se o efeito da dose de radiação gama e do tamanho das partículas de ácido succínico (pó fino ou cristais de tamanho grande), relativamente à formação de CO_2 e de $\text{CO} + \text{H}_2$, principais produtos gasosos da radiólise. Verificou-se uma diferença no rendimento de $\text{CO} + \text{H}_2$ quando o ácido succínico se apresenta na forma de pó ou de cristais maiores. Foram também estudados no sentido de verificar as causas dessa diferença, examinando-se para isso, a influência do aquecimento e da sublimação do ácido succínico, previamente à irradiação, no rendimento de $\text{CO} + \text{H}_2$. Foram também feitos estudos, para a mesma finalidade, sobre a influência na queda do rendimento, da área superficial das partículas do ácido succínico, da presença de oxigênio (ar) e da recristalização rápida do ácido succínico.

Examinou-se a formação de espécies intermediárias na radiólise do ácido succínico, trabalhando-se com o sistema etanol-ácido succínico a 77°C. As análises foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.

Finalmente, mostrou-se a possibilidade de uso do ácido succínico como dosímetro para altas doses de radiação gama.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estudo da radiólise do ácido succínico tem sido assunto de diversas pesquisas no campo de Química de Radiações.

O ácido succínico, quando sob a ação de radiações ionizantes, sofre um conjunto de fenômenos que pode ser dividido em três estádios temporais característicos:

- 1) O estágio físico da ação da radiação, durante o qual ocorre a transferência da energia da radiação para o ácido succínico. Esse processo leva principalmente a excitações moleculares e ionizações. As espécies primárias produzidas são, usualmente, bastante instáveis sofrendo, logo a seguir, reações secundárias, tanto espontaneamente, como por colisões com moléculas vizinhas.
- 2) O estágio físico-químico, durante o qual são produzidas espécies secundárias reativas (comumente átomos ou radicais livres), que podem resultar de uma única reação ou de uma sucessão complexa de reações.

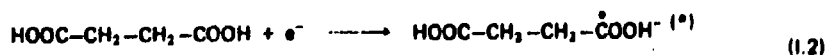
3) O estágio químico que se inicia quando o sistema restabelece seu equilíbrio térmico que havia sido alterado pela energia da radiação. Nesta fase as espécies reativas continuam a reagir entre si e com as vizinhas.

A Tabela 1.1 apresenta, de maneira esquematizada, a seqüência de fenômenos que ocorrem após a absorção de energia em sólidos à temperatura ambiente, com as ordens de grandeza dos respectivos tempos de duração.

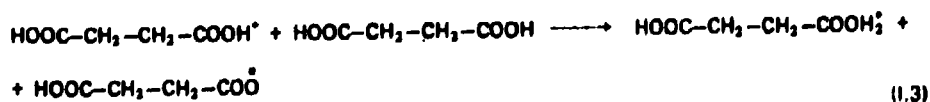
Tabela 1.1

Tempo (seg)	Fenômenos
10^{-16}	Excitação ou ionização por partícula rápida carregada
10^{-14}	Recaptura de elétrons por íons primários
10^{-13}	Disociação de ligações químicas
10^{-12}	Relaxação de dielétricos, reorientação da rede
10^{-10}	Reações do tipo radical-radical
10^{-8}	Reações de radicais cinéticos ou excitados
$< 10^{-3}$	Situação metaestável

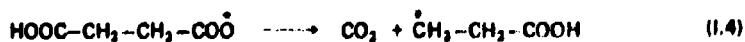
Recentemente Bartonick⁽³⁾ estudando a radiólise do ácido succínico propôs um mecanismo para esta radiólise considerando os radicais iônicos como produtos primários, tal como podemos observar nas reações (1.1) e (1.2).



Essas espécies primárias são as responsáveis pelas reações secundárias como podemos observar pelas reações seguintes:



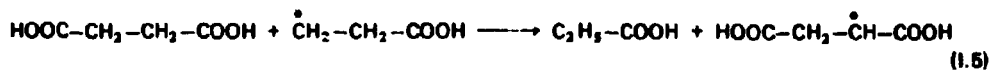
O radical formado em (1.3) pode sofrer decomposição de acordo com a reação (1.4):



(*) O asterisco sem parênteses * colocado sobre a fórmula da molécula, indica radical livre, ao invés de "ponto" (•), em virtude de fácil confusão com o texto. O asterisco dentro do parênteses (*) indica, quando for o caso, nota de rodapé.

Este novo radical formado pode ser transformado em uma espécie mais estável pela transferência intramolecular do hidrogênio, formando a espécie $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-COOH}^{(1)}$.

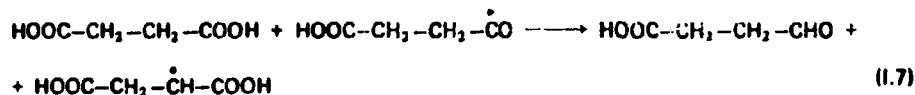
Outras reações podem suceder⁽³⁾:



Por outro lado o radical aniônico pode sofrer decomposição.



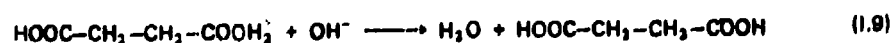
Esta reação (1.6) é seguida da (1.7):



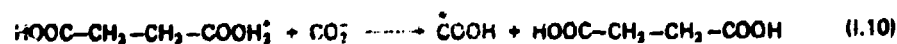
De acordo com Schwartz e colaboradores⁽²¹⁾ o radical aniônico do ácido succínico pode sofrer a seguinte decomposição:



Bartonicak⁽³⁾ ainda propõe outras reações como parte do mecanismo da radiólise do ácido succínico. A molécula de ácido succínico protonada formada na reação (1.3), é neutralizada pelo OH^- formado na reação (1.8) produzindo H_2O .



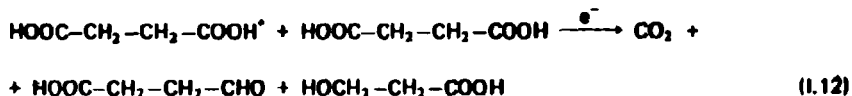
O íon CO_2^- , por sua vez, também poderá reagir com a molécula protonada formando o radical $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ de acordo com a reação (1.10):



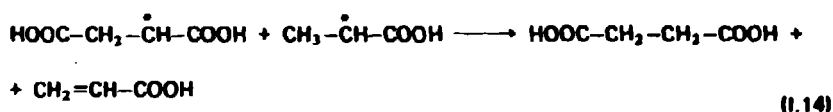
Este radical $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ pode combinar-se com um outro radical resultando na reação (1.11):



Em concordância com Hawke e Rawson⁽⁸⁾, Bartonicek⁽³⁾ admitiu que a neutralização do radical catiônico com uma espécie negativa (elétron) seria possível, como pode ser observado na reação (I.12):



O radical formado nas reações (I.5) e (I.7) pode sofrer as seguintes reações⁽³⁾:



Os outros dois produtos gasosos CO e H₂ são formados por decomposição de moléculas excitadas de ácido succínico em defeitos presentes no cristal, fato este sugerido por Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾ com o qual Bartonicek⁽³⁾ está de acordo.

Na maioria das vezes, os estudos do efeito da radiação sobre o ácido visaram a determinação dos radicais livres formados tanto à temperatura ambiente como a 77 K. Poucos foram os pesquisadores que determinaram o rendimento dos produtos gasosos formados por efeito da radiação sobre o ácido succínico.

Molin e colaboradores⁽¹⁵⁾ foram dos primeiros a fazer tais determinações encontrando que o CO₂ era o produto de maior rendimento nesta radiólise. Eles determinaram o valor de G(CO₂), que é o número de moléculas produzidas por 100 eV de energia gama absorvida pelo material irradiado⁽¹⁷⁾, tanto à temperatura ambiente como a 77 K, encontrando os valores 4,0 e 2,4 respectivamente. Conforme foi visto, outros produtos também se formam na radiólise do ácido succínico, como é o caso de H₂ e CO, mas com um rendimento menor, sendo que, ainda de acordo com Molin e colaboradores⁽¹⁶⁾, os valores de G correspondentes são, G(CO) = 0,3 - 0,4; G(H₂) = 0,04 - 0,5; à temperatura ambiente; G(CO) = 0,3 e G(H₂) = 0,02; à temperatura de nitrogênio líquido (77 K).

Em estudos mais recentes, fenômeno característico foi encontrado por Miyazaki e colaboradores⁽¹⁴⁾. Eles verificaram que o rendimento de CO + H₂ depende do tamanho dos cristais, sendo que o valor do rendimento para o CO + H₂, para o caso do ácido succínico em forma de pó, era maior que aquele quando o ácido estava na forma de cristais de tamanho grande. Com respeito a este fato, Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾ comentaram que a diferença no rendimento de CO + H₂, das amostras na forma de pó e de cristais de tamanho grande, poderia ser consequência de uma possível decomposição térmica, já que Miyazaki e colaboradores⁽¹⁴⁾ efetuaram a liberação dos produtos gasosos à temperatura de 185°C, isto é, em estado de fusão, após o ácido succínico ter sido irradiado com raios gama. Na opinião de Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾, a técnica analítica de sublimação das amostras deve basear-se no aquecimento das amostras a 150°C e a vácuo e não a 185°C.

Essa polêmica, levantada por estes dois grupos de pesquisadores, serviu de base para o presente

trabalho, em que reexaminamos, dessa maneira, o rendimento de CO e H₂ de amostras de ácido succínico irradiado na forma de cristais de tamanho grande e de pó. Além disso, pesquisas no sentido de conhecer as causas dessa diferença no rendimento de CO e H₂ também foram realizadas.

Para isso as amostras de ácido succínico irradiadas na forma de cristais e de pó, foram aquecidas para liberação de CO e de H₂ a 150°C em recipiente onde reinava o vácuo. Conforme será visto, verificou-se que realmente existe uma variação no rendimento de CO + H₂ entre as amostras de ácido succínico irradiado na forma de cristais e de pó, e, em seguida, submetidas, para a liberação do CO e H₂, ao tratamento preconizado por Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾, isto é, a sublimação a 150°C e a vácuo. Essas experiências vieram a confirmar os resultados encontrados por Miyazaki e colaboradores^(13,14), resultados esses também confirmados por Silva et.al.⁽²²⁾, a saber, a forma em que se encontra o ácido succínico durante a irradiação, cristais ou pó, influe no resultado relativamente ao rendimento de formação do CO + H₂.

Quando o ácido succínico é transformado em pó por meio de moagem em um almofariz, o oxigênio do ar pode, eventualmente, afetar a produção de CO por causa da grande área superficial total do ácido succínico em contato com o ar. Sendo assim, efetuou-se, no presente trabalho, a preparação das amostras de pó de ácido succínico sob atmosfera de nitrogênio e sob atmosfera de ar, podendo, dessa maneira, ser examinada a influência do ar, ou melhor, do oxigênio, no rendimento dos produtos gasosos.

Por outro lado, Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾ são de opinião que a diferença no rendimento de CO + H₂ poderia ser devida à grande área superficial do pó em relação a do cristal de ácido succínico e aos defeitos presentes nas amostras de pó de ácido succínico. Em vista desse fato não ter sido examinado experimentalmente nos trabalhos de Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾ e de não ter sido estudado antes, foi decidido, no presente trabalho, comprovar tal suposição. O primeiro ponto examinado foi o efeito da área superficial das amostras de ácido succínico sobre o rendimento de CO + H₂. Posteriormente, foram examinados os efeitos do aquecimento e de uma sublimação prévia à irradiação (pré-sublimação) do ácido succínico, sobre o rendimento de CO + H₂, já que é de se esperar que ambos exerçam influência sobre os defeitos presentes nas amostras e portanto no rendimento do CO + H₂. O aquecimento prévio à irradiação provocará uma diminuição dos defeitos nas amostras enquanto que a pré-sublimação aumentará esses defeitos. Para chegar a uma conclusão final sobre esse ponto foram preparadas amostras de ácido succínico recristalizado mas em que havia um grande número de defeitos nos cristais de ácido succínico. Para isso tomou-se uma solução aquosa de ácido succínico a qual adicionou-se benzeno, formando-se assim, com grande rapidez, e consequentemente, com um grande número de defeitos, os cristais de ácido succínico.

Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾ também determinaram o rendimento do CO₂ e encontraram que G(CO₂) = 1,9 a 77 K sendo que à temperatura ambiente o rendimento era da ordem de 1,9 – 4,6 não dependendo do tamanho do cristal. Bartonicek⁽³⁾ determinou que G(CO₂) = 3,72 e em trabalho posterior juntamente com Pejsa⁽⁴⁾ encontraram que G(CO₂) = 3,65, ambos resultados à temperatura ambiente. Todos esses pesquisadores encontram que o rendimento do CO₂ não sofria influência da condição cristalina do ácido succínico e por esse motivo Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾ sugeriram o uso do ácido succínico em dosimetria de altas doses. Dessa maneira foram realizadas, neste trabalho, pesquisas para estudar a variação do rendimento de CO₂ com o tamanho das partículas de ácido succínico e com a dose aplicada; com a finalidade de verificar a possibilidade de uso desse ácido como dosímetro de altas doses.

Nos estudos sobre os radicais livres formados como produtos de radiação do ácido succínico e seus derivados, os pesquisadores, em geral, utilizaram principalmente a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) que foi a técnica que permitiu verificar a existência de pelo menos três radicais livres que se formam à temperatura ambiente.

A principal espécie paramagnética presente à temperatura ambiente foi caracterizada e apontada por Heller e McConnel⁽¹⁷⁾ como sendo o radical (I.15).



Esse fato foi confirmado por dois outros trabalhos, de Molin e colaboradores⁽¹⁵⁾ e de Pooley e Whiffen⁽¹⁸⁾ publicados quase simultaneamente. Mais tarde, Bartonicek⁽³⁾ afirmou que esse radical livre formado pela irradiação do ácido succínico seria o mais estável.

Uma segunda espécie, que aparece em baixa proporção quando da radiólise do ácido succínico⁽¹⁹⁾, mas que é uma espécie dominante em radiólise de succinato disódico, é o seguinte radical^(9,2):



A terceira espécie indicada como a responsável pelo sinal singlete ("singlet") no espectro RPE, foi primeiramente relatada por Molin e colaboradores⁽¹⁵⁾, os quais lhe atribuíram a estrutura (I.17).



O sinal singlete observado à temperatura ambiente por Molin e colaboradores⁽¹⁵⁾, em ácido succínico irradiado, e por Tamura em outros compostos orgânicos^(25,26), foi confirmado por Minc e colaboradores⁽¹¹⁾.

Miyagawa⁽¹²⁾, por outro lado, sugeriu que o singlete seria originado por um "elétron preso" (e^- "trapped electron") no cristal.

Em estudos mais recentes Schwartz e colaboradores⁽²¹⁾ sugeriram que uma outra espécie, CO_2^- , seria a responsável pelo singlete. Para eles esta espécie CO_2^- seria o produto da decomposição de espécies aniônicas previamente formadas, as quais foram estudadas por Box e colaboradores⁽⁵⁾.

Recentemente McCalley e Kwiram⁽¹⁰⁾ indicaram que o singlete poderia ser atribuído ao $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}=\text{O}$. Além desse radical, Klinck⁽⁸⁾ identificou a presença de um radical primário, $\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ao trabalhar a 195 K, o qual, por isomerização, daria o radical (I.16) que seria mais estável.

Quando um elétron é retirado de uma molécula orgânica diamagnética neutra, a molécula torna-se um radical catiônico paramagnético. Uma outra molécula diamagnética neutra pode fixar o elétron dissociado para tornar-se um radical aniônico paramagnético. Tanto o radical aniônico como outros radicais podem ser detectados pela espectroscopia RPE. Por outro lado os radicais aniônicos são geralmente instáveis e têm uma existência muito curta à temperatura ambiente. A fim de estudar essas espécies, os pesquisadores têm empregado à temperatura de 77 K para levar a cabo esses experimentos, temperatura esse capaz de estabilizar e assim tornar possível a identificação dos radicais iônicos produzidos pela radiação ionizante.

Box e colaboradores⁽⁵⁾ estudaram a radiólise do ácido succínico a 77 K e a 4,2 K. O propósito desse estudo foi identificar espécies iônicas precursoras das espécies formadas à temperatura ambiente. Eles propuseram o radical aniônico (I.16) como um dos produtos da radiólise do ácido succínico irradiado com raios X a 77 K.



Estudos sobre a formação de espécies intermediárias foram realizados por nós, recorrendo-se ao método de congelamento com nitrogênio líquido, por ser convencional e relativamente fácil, realizando-se as análises em um espectrômetro RPE. Foram feitas análises de amostras de etanol puro irradiado, uma vez que esse composto foi usado como solvente nas amostras do sistema etanol-ácido succínico e também porque nessas condições forma-se o "elétron preso" e_{t}^- . O sinal correspondente ao e_{t}^- foi obtido por diferença entre o espectro de etanol puro irradiado com raios gama medido a 77 K e o espectro dessa mesma amostra submetida, antes da medida, à irradiação com um lâmpada de mercúrio, a que libera o "elétron preso". Para realizar essas medidas foi necessário verificar a potência de microonda aplicada no espectrômetro RPE e o decaimento do sinal correspondente ao e_{t}^- . Trabalhou-se, para as análises de espécies intermediárias, com o sistema etanol-ácido succínico, que se solidifica a 77 K em estado não cristalino, para evitar o efeito anisotrópico que muitas vezes complica as análises realizadas diretamente com cristais.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Linha de Vácuo

Para o tratamento das amostras de ácido succínico foi necessário a montagem de uma linha de vácuo, a qual foi indispensável no preparo e nas análises das amostras.

A linha de vácuo consta de três partes principais a saber: uma parte de vidro da linha propriamente dita, uma bomba rotatória de microvácuo e uma bomba trifásica de difusão de óleo.

O tipo de vidro utilizado na montagem da linha de vácuo foi de marca "pyrex" e todas as soldas realizadas seguiram a técnica da solda parada ou por ponto⁽²⁴⁾.

Na Figura 2.1 pode-se observar o esquema da linha de vácuo referida.

De acordo com esse esquema pode-se visualizar três condensadores ("trapps") (A, B e J), os quais condensam os gases indesejáveis mediante um banho de nitrogênio líquido, contido em garrafas térmicas especiais. Além disso, a linha de vácuo possui oito juntas "fêmeas" esmerilhadas (C) disponíveis para a conexão dos tubos de amostras e diversas torneiras (D) que são manipuladas no seu devido tempo. Possui um pequeno manômetro de mercúrio (E) cuja finalidade é medir baixas pressões tendo uma escala que vai de 1,4 até 10^{-5} mm Hg e um outro manômetro também de mercúrio (F) em forma de U que é usado para medir pressões mais elevadas, quando necessário. Os dois balões (G) conectados na parte superior da linha servem para armazenar gases.

O vácuo é produzido nesta linha por meio da bomba rotatória (H) e da bomba trifásica de difusão de óleo (I).

A bomba rotatória utilizada é de microvácuo modelo 166 tipo 206 da Indústria Mecânica -PRIMAR LTDA. Ela funciona pelo sistema rotativo a banho de óleo, a duplo estágio fornecendo vácuo constante e sem vibrações. Suas características principais são:

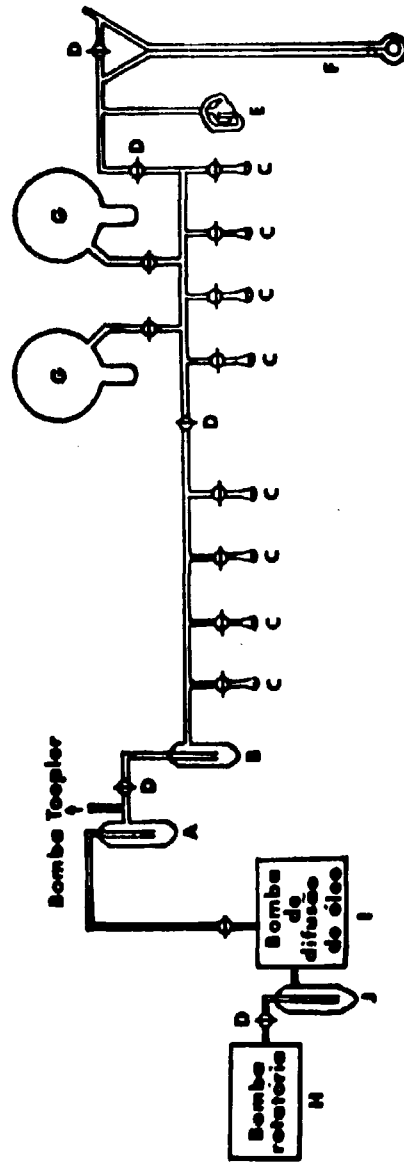


Figura 2.1 – Esquema de Linha de Vácuo

Aspiração, deslocamento de ar	842ts por minuto ou 5 m ³ por hora
Motor trifásico	1 c.v. 220/380 ou 220/440 volts
Rotação da bomba	425 r.p.m.
Dimensões	larg. 45 cm – comp. 65 cm – alt. 45 cm
Vácuo máximo	0,005 mm Hg

Como o vácuo máximo possível de atingir com essa bomba corresponde a 0,005 mm Hg, foi utilizado também na nossa linha, uma bomba de difusão de óleo, fornecida pela Misuzu Co. Ltda., para assim obter vácuo da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mm Hg. Essas bombas de difusão de óleo⁽²⁰⁾ foram descritas primeiramente por Hickman. Elas são de construção de vidro e possuem colunas de fracionamento tal como pode ser visto na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Bomba de Difusão de Óleo

Hickman foi dos primeiros a estudar os possíveis óleos a serem usados neste tipo de bombas. Um grande número de óleos de silicone tem sido desenvolvido pela DOW CORNING CORPORATION, dentre esses foi usado o óleo DC 704 de DOW CORNING DO BRASIL LTDA., o qual é reconhecido como sendo adequado para o uso em bombas de difusão de óleo, sendo estável em contato com o ar e umidade em seus pontos de ebulição atmosférico. A bomba possui resistências no seu interior as quais estão conectadas a um transformador VARIAC cuja finalidade é controlar a temperatura do óleo de silicone.

11.2 – Preparação das Amostras

Para o preparo de todas as soluções aquosas usadas neste trabalho foi empregada água desionizada e em seguida destilada em destilador de quartzo.

11.2.1 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico

A substância principal utilizada foi o ácido succínico da "J. T. Chemical Co." com uma pureza de 99,6%. O ácido foi recristalizado em solução aquosa submetida a uma temperatura de aproximadamente 100°C e por um esfriamento lento à temperatura ambiente obteve-se cristais relativamente grandes (0,5 – 0,1 cm de comprimento), adequados para a execução do presente trabalho. Posteriormente os cristais foram colocados em um dessecador contendo sílica gel. Os cristais, uma vez secos, foram separados em duas porções. Uma delas conservou-se na forma de cristais para ser usada como tal e a outra foi levada a um almofariz manual de porcelana para submetê-la a uma primeira moagem. Em seguida esses cristais já moídos foram levados a um outro almofariz manual de ágata, para obter-se cristais finamente divididos na forma de pó.

As amostras de cristais e de pó de ácido succínico assim preparadas foram usadas em todas as nossas experiências.

As amostras, uma vez preparadas, foram colocadas nas células de irradiação para serem devidamente lacradas na linha de vácuo. Essas células de irradiação foram confeccionadas com tubos de vidro "pyrex" realizando-se as soldas necessárias com ajuda de um maçarico. A Figura 2.3 mostra o esquema do processo de preparação dessas células. Essas células de irradiação foram posteriormente conectadas à linha de vácuo onde se realizou o teste de furos ou vazamentos com o detector de fuga ("Tesla-Co.1"). Uma vez comprovada a não existência de furos ou vazamentos, elas foram retiradas da linha de vácuo e posteriormente cortadas com um cortador de vidro com ponto de tungstênio. Em seguida pesou-se um grama de ácido succínico na forma de pó ou de cristais maiores, conforme o caso, e colocou-se na célula de irradiação as quais foram soldadas novamente à sua parte original. A célula foi novamente levada à linha de vácuo para novo teste de vazamento. Posteriormente essas células de irradiação, já contendo as amostras de ácido succínico, foram deixadas por um período de, aproximadamente, três horas na linha de vácuo para total eliminação do ar presente no seu interior. Uma vez garantido o vácuo, elas foram lacradas com ajuda de um maçarico, obtendo-se assim as células de irradiação em forma de ampolas como mostra a Figura 2.4, contendo as amostras prontas para serem irradiadas na fonte de ^{60}Co .

11.2.2 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico Submetidas a um Aquecimento Prévio à Irradiação

Cerca de 40 gramas de ácido succínico já na forma de pó e de cristais, foram aquecidas em uma estufa à temperatura de $100 \pm 3^\circ\text{C}$. Para o presente estudo foi realizado uma variação no tempo de aquecimento das amostras e os tempos selecionados foram de 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 e 200 horas. Outras amostras foram submetidas a uma temperatura maior que 100°C ou seja, de 130°C , mas desta feita o tempo de aquecimento foi menor, sendo, o mesmo, de 20 horas.

Uma vez alcançado os devidos tempos de aquecimento selecionados, as amostras foram retiradas da estufa e recolocadas em um dessecador. Posteriormente elas foram colocadas nas células de irradiação, pesadas e submetidas ao mesmo processo descrito no item anterior.

11.2.3 – Amostras de Pó de Ácido Succínico Preparadas Sob Atmosfera de Nitrogênio

Os cristais de ácido succínico, já recristalizados e secos, foram moídos em um almofariz no

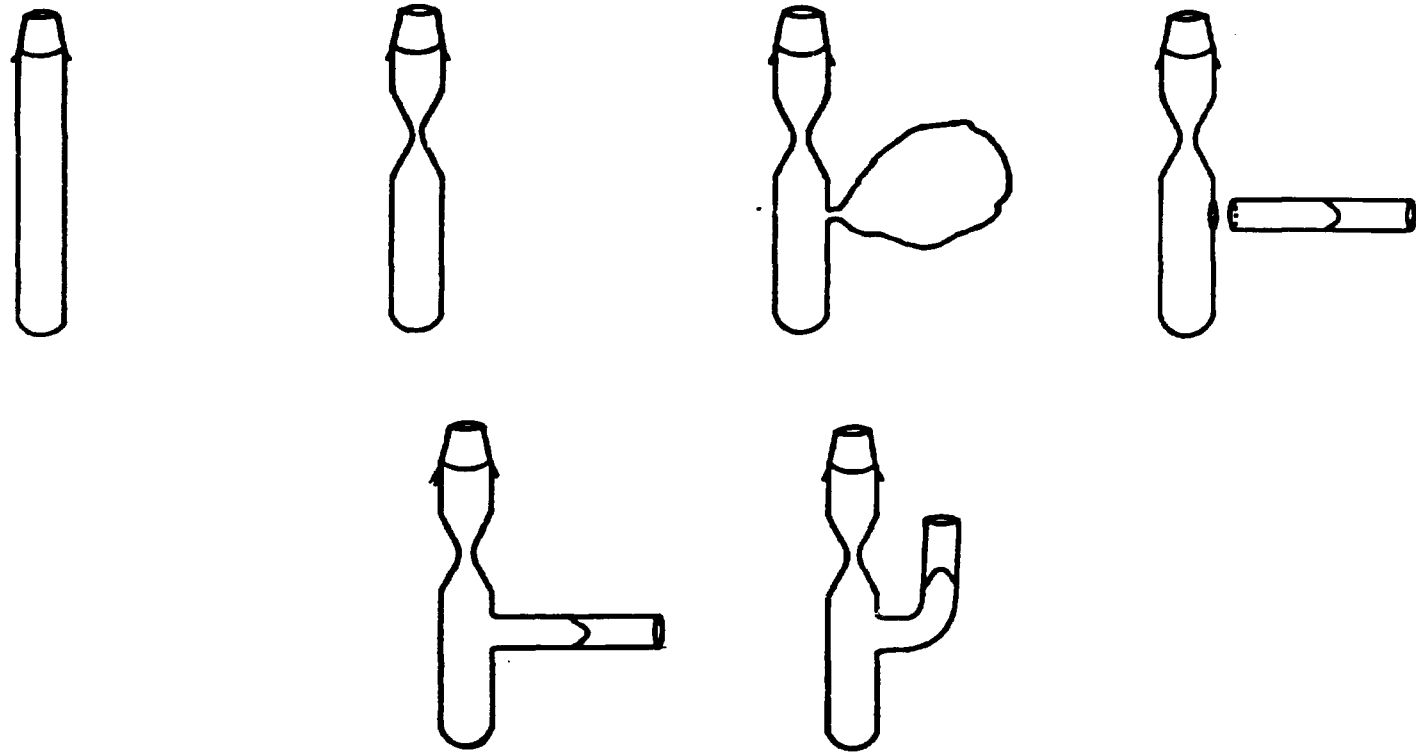


Figura 2.3 – Esquema de Preparação da Célula de Irradiação

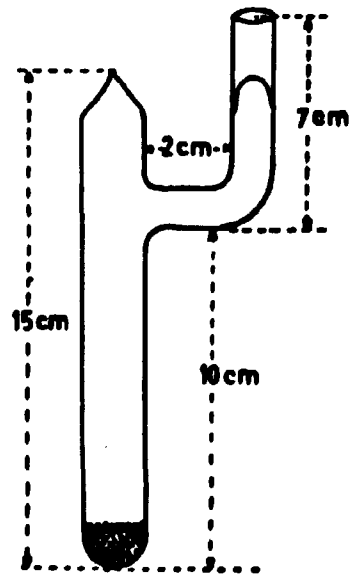


Figura 2.4 - Célula de Irradiação

interior de uma bolsa plástica a qual continha nitrogênio gasoso em constante circulação. O processo de moagem dos cristais foi o mesmo descrito no item 11.2.1, com a diferença que esse último foi realizado sob atmosfera de nitrogênio. O ácido succínico em pó assim obtido foi colocado na célula de irradiação através de um funil (Figura 2.5). Uma torneira de vidro para vácuo com um pequeno balão de borracha em uma das extremidades foi conectada à célula de irradiação através de uma junta esmerilhada (Figura 2.6). Depois que a célula de irradiação, contendo o ácido succínico, a torneira e o balão de borracha foram retirados da bolsa de plástico, a célula foi aquecida por meio de um maçarico na parte mostrada pela seta na Figura 2.6 para facilitar a posterior lacração da célula. Nesse caso o uso do balão de borracha é indispensável porque quando o nitrogênio gasoso contido no interior da célula é aquecido a pressão interior aumenta causando a dilatação da célula no lugar do aquecimento e a maneira de diminuir a pressão é através da abertura da torneira de vidro fazendo-se a conexão entre o balão de borracha e a célula. Dessa forma o estreitamento da célula de irradiação é alcançado sem necessidade de expor a amostra ao ar. Posteriormente a torneira foi fechada e o balão de borracha retirado para assim poder conectar a célula de irradiação à linha de vácuo, seguindo-se o mesmo processo descrito no item 11.2.1.

11.2.4 – Amostras de Pó e de Cristais de Ácido Succínico Submetidas a Pré-Sublimação

Amostras de ácido succínico na forma de cristais e de pó foram colocadas em células de irradiação como mostra a Figura 2.7, confeccionadas especialmente para tal tipo de análise. Elas foram levadas à linha de vácuo onde foram submetidas a uma pré-sublimação a 150°C. Depois de realizada a pré-sublimação as amostras permaneceram sob vácuo por um determinado período de tempo e posteriormente foram lacradas na própria linha com ajuda de um maçarico.

11.2.5 – Amostras de Ácido Succínico Preparadas por Recristalização do Ácido em Solução de Benzeno

Os cristais de ácido succínico, uma vez preparados, foram novamente dissolvidos em solução aquosa a quente. A solução foi adicionada a um copo contendo benzeno da E. Merck com um pureza de 99,5% e em cujo meio o ácido succínico é insolúvel. Desta forma obteve-se cristais muito pequenos, assemelhando-se ao ácido succínico pulverizado. Posteriormente os cristais foram separados da solução de benzeno, e uma vez secos foram pesados e colocados nas respectivas células de irradiação e levados a linha de vácuo para eliminação do ar e para sua lacração.

11.2.6 – Amostras de Etanol e Etanol-Ácido Succínico para Serem Analisadas no Espectrômetro RPE

O etanol utilizado na preparação das amostras era da ECIBRA de grau de pureza p.a. Antes da preparação das amostras de etanol e etanol-ácido succínico em diferentes concentrações foi necessário purificar previamente esse solvente. Para isso preparou-se uma coluna contendo Al_2O_3 da E. Merck previamente ativado com a finalidade de reter as possíveis impurezas orgânicas existentes no etanol, ao fazê-lo percorrer pela coluna.

Obtendo-se o etanol puro, procedeu-se à preparação das amostras, tomando-se 5 ml de etanol o que corresponde à capacidade do tubo RPE. Posteriormente, preparou-se uma solução concentrada de ácido succínico em etanol e, dessa solução, retiraram-se as alíquotas necessárias para preparar as amostras nas seguintes concentrações de ácido succínico: 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 moles de ácido succínico por 100 moles de etanol.

Por meio de uma micro-seringa as alíquotas foram tomadas e colocadas nos tubos como o da Figura 2.8. Esses tubos foram levados à linha de vácuo onde procedeu-se à eliminação do ar contido no seu interior como também nas amostras. Tal processo constou de sucessivos congelamentos e descongelamentos das amostras com um banho de nitrogênio líquido contido em garrafas térmicas, fazendo-se o vácuo quando as amostras estavam congeladas. As amostras uma vez totalmente dessecadas

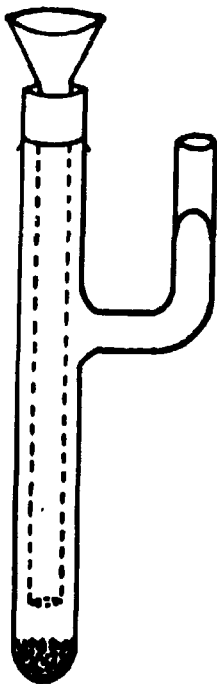


Figura 2.5 - Sistema Usado na Colocação da Amostra na Célula de Irradiação, sob Atmosfera de Nitrogênio

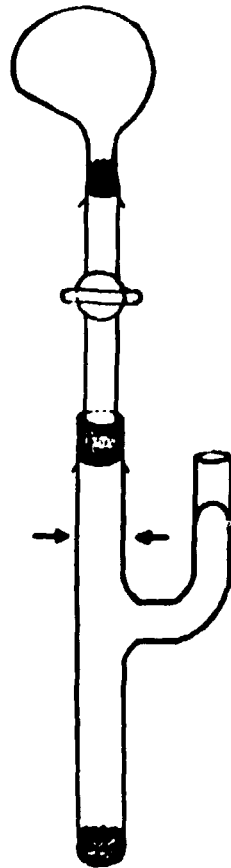


Figura 2.6 - Sistema Usado no Estreitamento da Célula de Irradiação, sob Atmosfera de Nitrogênio

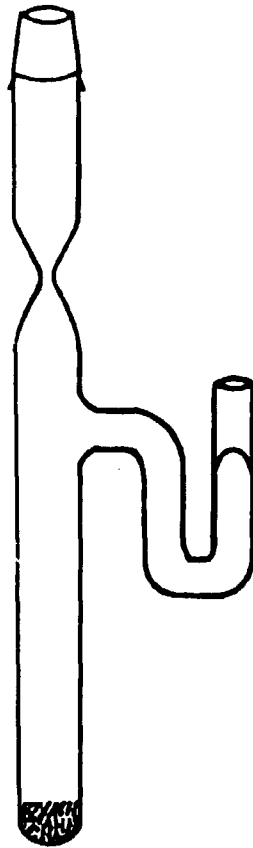


Figura 2.7 – Células de Irradiação Usadas no Processo de Sublimação, Previamente à Irradiação

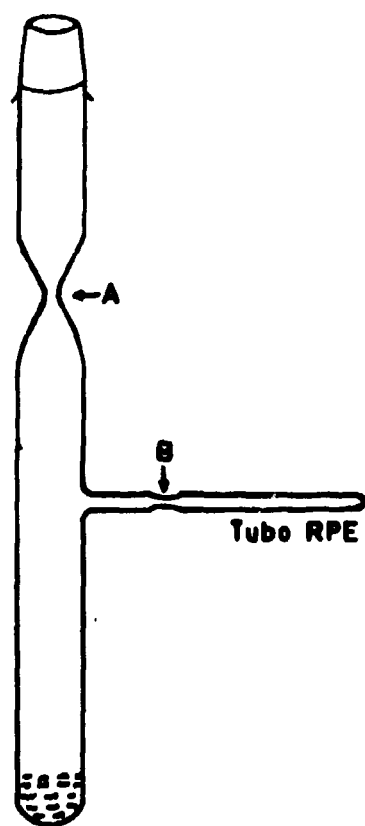


Figura 2.8 – Tubos de Vidro Usados na Preparação de Amostras a Serem Analizadas no Espectrômetro RPE

foram lacradas na parte A assinalada na Figura 2.9, e posteriormente, transferidas para os tubos RPE onde nova lacração na parte B foi realizada com ajuda de um maçarico, obtendo-se as amostras prontas para serem irradiadas.

11.3 – Irradiação das Amostras

As amostras de ácido succínico uma vez preparadas e colocadas nas células de irradiação foram irradiadas com raios gama procedentes de uma fonte de cobalto-60, "Gammacell 220" da "Atomic Energy of Canada Limited", com uma atividade de aproximadamente 9.235 curies, medida em 08 de maio de 1974. A Figura 2.9 representa a parte externa correspondente à blindagem da fonte de ^{60}Co onde foram realizadas as irradiações. As amostras foram colocadas na câmara de amostras (Figura 2.10) cujas dimensões são de 15,49 cm de diâmetro por 20,47 cm de altura. Posteriormente procedeu-se a irradiação propriamente dita das amostras, fechando-se a porta da câmara e selecionando o tempo necessário no painel de controle. Assim, acionando o botão de controle a câmara de amostra desce automaticamente, indo colocar-se onde se encontra a fonte de ^{60}Co , ou seja, na posição de irradiação (Figura 2.11). Ela está localizada no centro da blindagem de chumbo e consiste em 26 "lâpis" como pode ser visto na Figura 2.12. Cada "lâpis" possui 7 pastilhas de cobalto totalizando 182.

A taxa de dose da fonte, determinada pelo uso do dosímetro de Fricke o qual aproveita a oxidação do $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, era igual a $3,43 \times 10^{19}$ eV/g.h quando foram realizadas as primeiras irradiações.

Quando fez-se o estudo da variação do rendimento gasoso produto da irradiação do ácido succínico com a dose aplicada, os tempos de irradiação utilizados foram de 8, 16, 24 e 32 horas cujas doses foram respectivamente $2,74 \times 10^{20}$; $5,49 \times 10^{20}$; $8,23 \times 10^{20}$ e $10,98 \times 10^{20}$ eV/g. Com base no resultado obtido, selecionou-se o tempo de 16 horas como o ideal para realizar as irradiações e assim poder desenvolver os outros pontos estudados. A dose fornecida pela fonte de ^{60}Co era suficiente para produzir uma quantidade de gases detectáveis pelo método utilizado posteriormente.

Para o caso das amostras a serem analisadas no espectrômetro RPE, as irradiações foram de apenas 30 minutos, tempo suficiente para produzir as transformações na molécula de ácido succínico e etanol. As irradiações foram realizadas a 77 K usando para isso pequenas garrafas térmicas contendo nitrogênio líquido nas quais os tubos RPE contendo as amostras foram colocados.

11.4 – Análise dos Produtos Gasosos

As células de irradiação contendo as amostras já irradiadas foram soldadas a uma pequena aparelhagem de vidro contendo um prego (A) no seu interior, como mostra a Figura 2.13, para serem posteriormente submetidas ao método de sublimação a vácuo a 150°C . Através da junta de vidro esmerilhada (B) a pequena aparelhagem de vidro foi conectada à linha de vácuo para a total eliminação do ar contido no seu interior. Uma vez alcançado o vácuo desejado, a nova parte de vidro foi lacrada na própria linha na parte indicada com uma seta na Figura 2.13. Posteriormente com ajuda de um imã conduziu-se o prego através do tubo de vidro e rompeu-se a parte (C) assinalada na Figura 2.13. Assim sendo, obteve-se a amostra pronta para ser submetida à sublimação. A sublimação foi realizada mediante o uso de uma manta térmica onde foi colocada a célula de irradiação contendo a amostra de ácido succínico. A temperatura foi mantida constante a $150 \pm 4^\circ\text{C}$ com ajuda de um transformador "VARIAC". A outra parte da aparelhagem de vidro que não contém a amostra foi colocada em uma garrafa térmica contendo nitrogênio líquido cuja finalidade foi condensar os gases liberados. Uma vez completada a sublimação um novo tubo de vidro contendo uma junta esmerilhada "mecho" na extremidade foi soldado à parte D e por meio dessa junta a célula contendo a amostra foi conectada à bomba Toepler, que pode ser vista na Figura 2.14, onde foram analisados os gases produzidos na radiólise do ácido succínico. A bomba Toepler é uma aparelhagem de vidro que foi montada e conectada

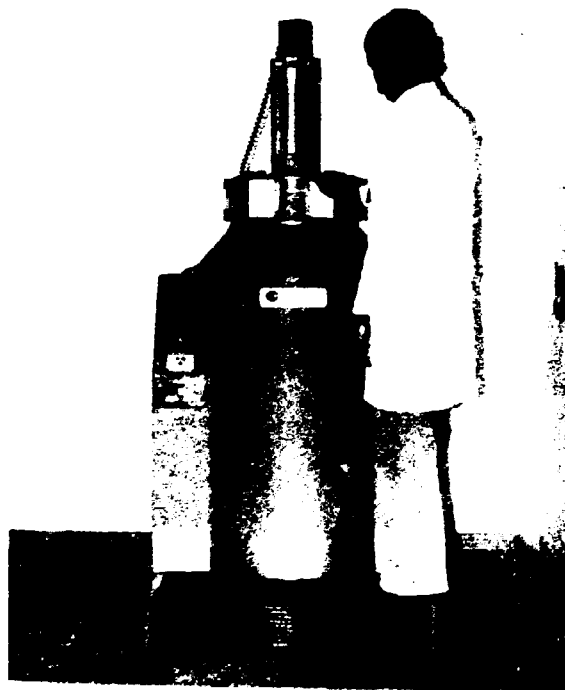


Figura 2.8 - Fonte de ^{60}Co

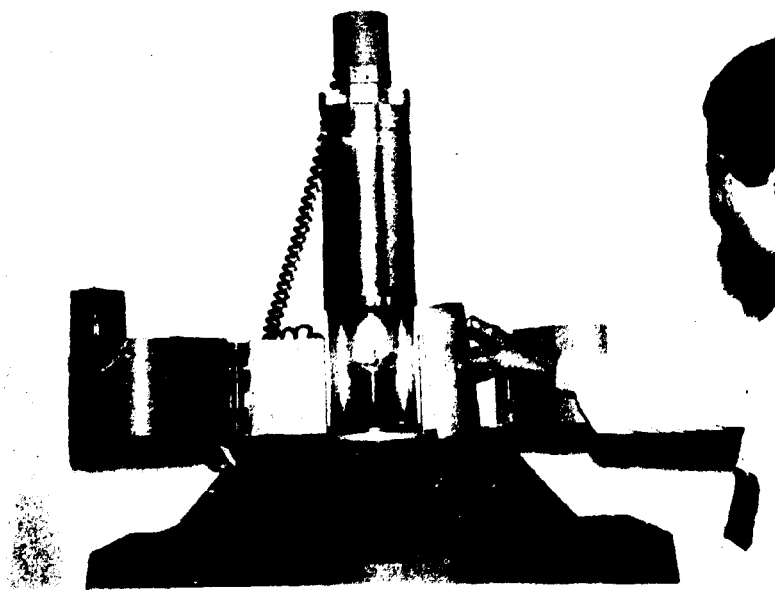


Figura 2.10 - Câmara de Amostra de Fonte de ^{60}Co

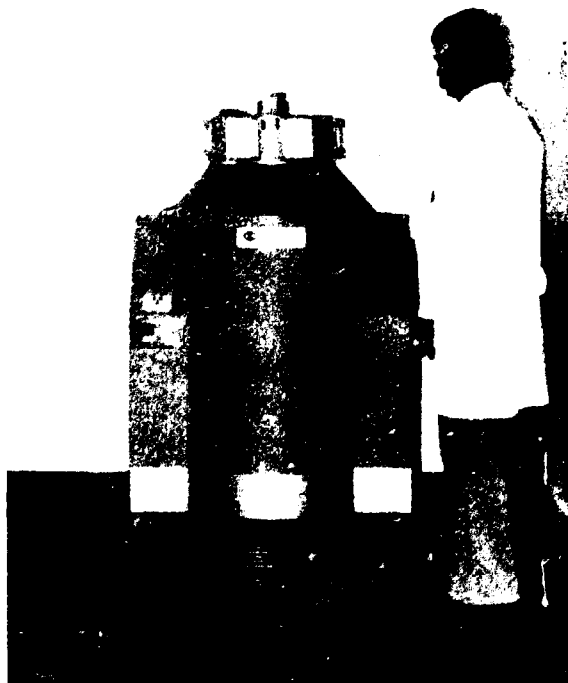


Figura 2.11 – Fonte de ^{60}Co Durante uma Irradiação

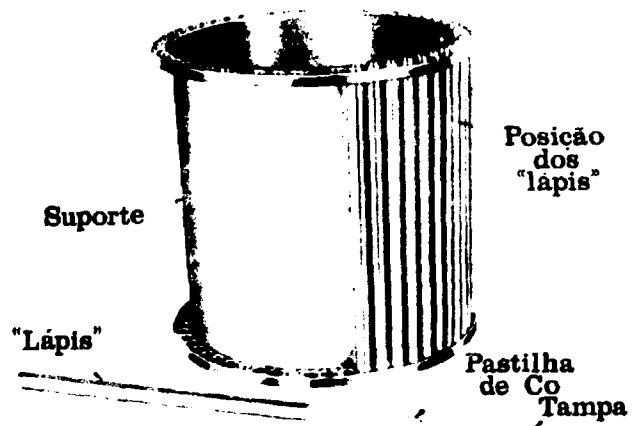


Figura 2.12 - Suporte onde se Encontra o Cobalto Radioativo na Fonte de Irradiação

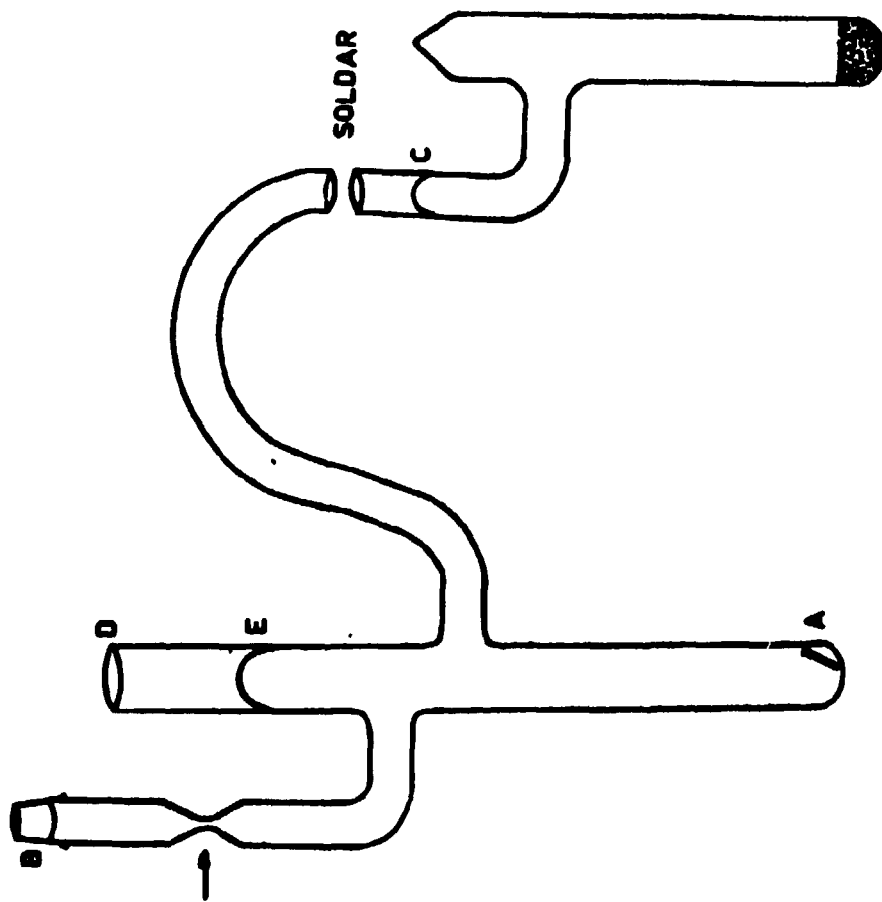


Figura 2.13 -- Aparelhem de Vidro onde são Efetuadas as Sublimações das Amostras de Ácido Succínico

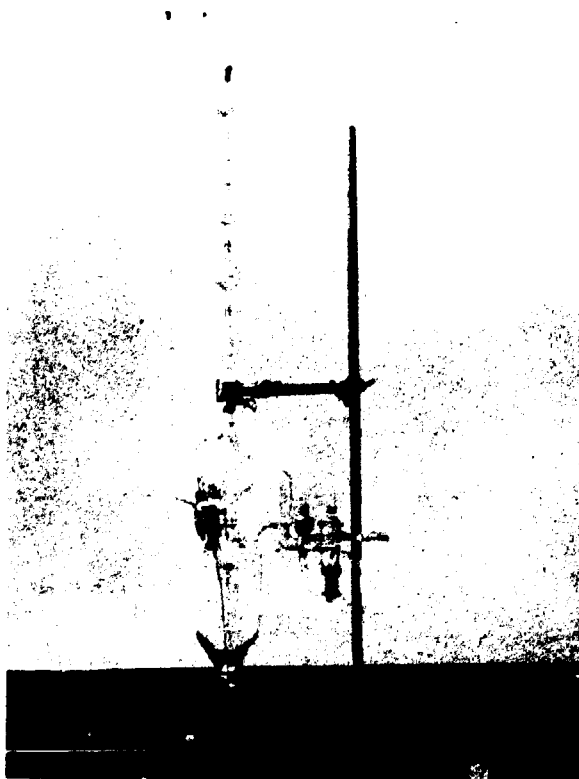


Figure 2.14 - Bomba Toepler

à linha de vácuo de acordo com o esquema da Figura 2.15. Na Figura 2.15 pode-se observar a bomba Toepler que possui uma bureta graduada (A) cujo volume é conhecido e cuja finalidade é medir o volume de gases. Um pequeno forno (B) contendo CuO no seu interior está diretamente unido à bomba Toepler. Para o uso adequado do forno foi necessário determinar a voltagem de trabalho do transformador "VARIAC" que correspondesse a uma temperatura de aproximadamente 240°C. Para isto deixou-se circular ar pela bomba Toepler e controlou-se a temperatura do forno em função da voltagem aplicada pelo transformador. Essa temperatura manteve-se constante e igual a aproximadamente 240°C por várias horas, correspondendo a uma voltagem aplicada de 31,8 V. A finalidade desse forno é oxidar os gases uma vez medidos.

De acordo com o esquema da Figura 2.15, observa-se a existência de três condensadores (1, 2, 3), um pequeno manômetro (F), onde se controla o vácuo e uma junta "fêmea" esmerilhada de vidro (C) onde se conectam os tubos contendo as amostras a serem analisadas.

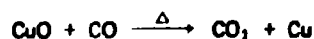
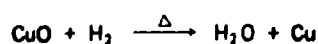
A parte (D) da aparelhagem de vidro (Figura 2.13) foi soldada a uma junta "macho" esmerilhada, também de vidro, e posteriormente conectada à junta "fêmea" (C) da Figura 2.15, tomando-se o cuidado de colocar nesse lugar um prego sustentado por um imã.

Depois de tal eliminação do ar da nova parte conectada, o imã foi retirado e rompeu-se a parte (E) assinalada na Figura 3.13 possibilitando assim a evolução dos gases através da bomba Toepler onde foram medidos.

O processo da análise dos produtos gasosos constou de três etapas:

- Análise de CO + H₂
- Oxidação de CO + H₂ pelo CuO
- Análise de CO₂

Nos três condensadores foi colocado nitrogênio líquido contido em garrafas térmicas. Primeiramente foi analisada a mistura dos gases CO + H₂, que não são condensados à temperatura de nitrogênio líquido. Uma vez que esses gases não eram retidos nos condensadores eles foram armazenados por meio de empuxe do mercúrio contido na parte inferior (D) da bomba Toepler na bureta volumétrica (A) (Figura 2.15). A operação foi repetida várias vezes abrindo-se a entrada de ar (E) (Figura 2.15) que impulsionava o mercúrio e este a sua vez os gases, levando-os para a bureta. O mercúrio voltava à sua posição original por meio da sucção do ar que havia impulsionado o mercúrio mediante uma bomba rotatória de microvácuo. Esse processo foi repetido diversas vezes até o total armazenamento de todo o CO + H₂ na bureta. Posteriormente mediu-se a pressão em que se encontravam o CO + H₂ em cada um dos três volumes conhecidos da bureta. Conhecendo-se o volume e a pressão foi possível calcular o número de moles desses gases através da fórmula $PV = nRT$, e assim saber a quantidade de CO + H₂ formada na radiólise. Uma vez realizada a medida desses gases, eles foram passados através do forno de CuO onde foram oxidados, ocorrendo as seguintes reações:



Realizada essa transformação os novos gases formados eram retirados no condensador⁽³⁾.

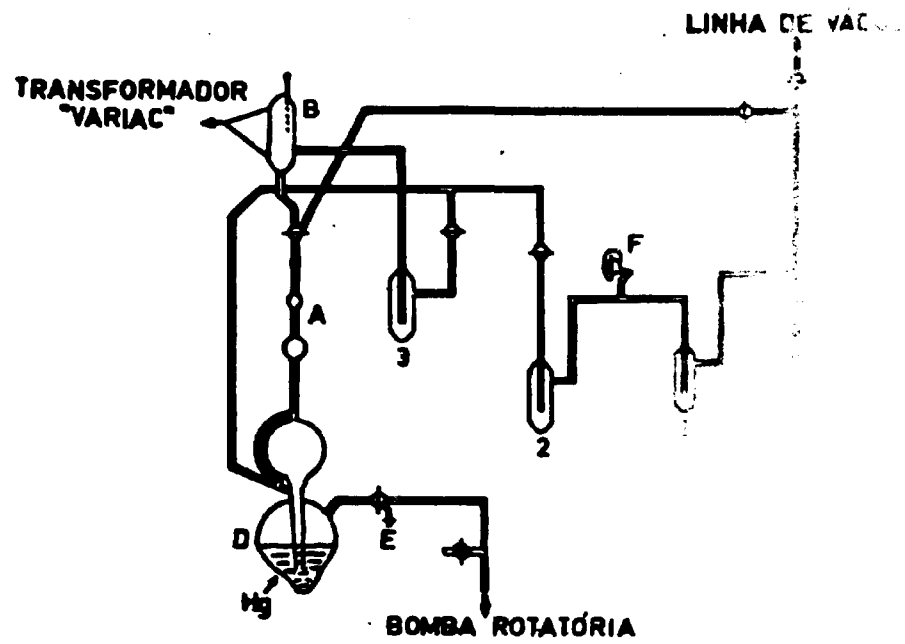


Figura 2.15 - Esquema da Aparelhagem de Vidro Usada nas Medidas dos Produtos Gasosos

O outro produto gasoso dessa radiólise foi o CO_2 que é condensável à temperatura de nitrogênio líquido, mas que não o é à temperatura de gelo seco-etanol. Desta forma foi possível medir também este gás na bomba Toepler e para isso tirou-se o banho de nitrogênio líquido do condensador (1) e (2) substituindo-se o do condensador (2) pela mistura de etanol-gelo seco. O processo de medida foi o mesmo descrito para o caso do $\text{CO} + \text{H}_2$.

II.5 – Obtenção de Espectros no Espectrômetro RPE

Os espectros das várias amostras analisadas foram registrados utilizando-se o espectrômetro JEOL-JES-ME-3 cujas especificações estão descritas no Apêndice I. Os espectros foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido e por este motivo usou-se uma inserção tipo "Dewar" (JES-UCD-2X), cuja finalidade foi manter as amostras a 77 K. Como padrão foi usado um sal de Mn^{2+} .

Alguns problemas se apresentaram, sendo devidamente solucionados. Um deles era referente ao constante borbulhamento do nitrogênio líquido e foi solucionado pela introdução de um pequeno tubo de papel na inserção para ajustar melhor o tubo de amostra RPE, diminuindo desta maneira esse borbulhamento que influiria na obtenção dos espectros. O outro problema era referente à condensação de água nas paredes externas da inserção, sendo solucionado pela passagem de um fluxo de vapores de nitrogênio proveniente de uma garrafa térmica a qual continha nitrogênio líquido, através da cavidade da amostra.

A amostra de etanol foi medida a diferentes condições de potência de microonda, para poder assim determinar a potência de trabalho, assegurando-se de que as medidas seriam realizadas a uma potência abaixo da de saturação.

O campo magnético usado para as medidas de todas as amostras, tanto de etanol puro como de etanol-ácido succínico em diferentes concentrações foi de $3240 \pm 100 \text{ G}$ e $3240 \pm 250 \text{ G}$ (Gauss), e, além disso, teve-se o cuidado de selecionar a amplitude de modulação e o ganho de amplificação dos espectros.

Uma vez obtidos os espectros, as amostras foram irradiadas com um lâmpada de mercúrio H 400-P fornecida pela Toshiba. Geralmente essas irradiações foram de 10 minutos. Posteriormente novos espectros foram obtidos para essas amostras após a irradiação com a lâmpada de mercúrio.

As subtrações entre os espectros de etanol-ácido succínico e de etanol puro foram realizadas através de um programa em linguagem FORTRAN-IV.

Os resultados obtidos serão apresentados no Capítulo IV.

II.6 – Medida do Diâmetro das Partículas de Pb e de Cristais de Ácido Succínico

O diâmetro das partículas de pó de ácido succínico foi medido mediante um Microscópio Eletrônico Carl Zeiss modelo EM 9S-2, usando um aumento de 1800 vezes.

O diâmetro dos cristais de tamanho maior foi medido mediante uma lupe cujo aumento era de 10 vezes.

CAPÍTULO III

**RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS
PRODUTOS GASOSOS DA RADIIÓLISE DO ÁCIDO SUCCÍNICO**

III.1 – Estudo do Efeito da Dose de Radiação Gama e da Condição dos Cristais de Ácido Succínico Sobre a Formação de CO₂ e de CO + H₂

As Tabelas III.1 e III.2 apresentam os rendimentos de CO₂ e de CO + H₂ obtidos na irradiação de amostras de ácido succínico, tanto sob a forma de cristais como de pó obtido a partir dos referidos cristais, quando submetidas a diferentes doses de radiação gama.

A Figura 3.1, construída com os dados apresentados nas Tabelas III.1 e III.2, mostra que existe uma diferença entre os rendimentos de CO + H₂ quando o ácido succínico é irradiado sob a forma de pó ou de cristais. Por outro lado, verifica-se que os rendimentos de CO₂, praticamente, não apresentam diferença. Foi calculado o coeficiente de correlação para o caso do CO₂, sendo igual a 0,999.

As Tabelas III.3 e III.4 apresentam os valores de G para o CO₂ e CO + H₂, calculados tanto para as amostras de ácido succínico sob a forma de cristais como de pó. Esses valores de G foram calculados de acordo com a fórmula (III.1):

$$G(X) = 1,02 \times 10^{13} \frac{M}{R} \quad (III.1)$$

em que:

G(X) = número de moléculas de X produzidas por 100 eV de energia gama absorvida pelo ácido succínico.

R = dose de radiação gama (rad).

M = moles de X produzidos por grama de ácido succínico irradiado.

Para chegar à fórmula (III.1) as seguintes considerações foram feitas:

a) um grama de ácido succínico recebe a mesma dose de radiação que um grama de água.

b) $1 \text{ rad} = 6,24 \times 10^{13} \text{ eV/g}$

c) $1 \text{ rad}_{(H_2O)} = 6,24 \times 10^{13} \times$

$$\times \frac{\text{densidade eletrônica do ácido succínico}}{\text{densidade eletrônica da água}} \text{ eV/g}$$

$1 \text{ rad}_{(H_2O)} = 6,24 \times 10^{13} \times 0,94605 \text{ eV/g}$

d) $1 \text{ mol} = 6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas}$

Tabela III.1

Resultados da Determinação de CO₂ e de CO + H₂ de Amostras de Cristais de Ácido Succínico em Função da Dose de Radiação Gama

Tempo de Irradiação h	Dose eV/g	CO ₂ μmol/g	CO + H ₂ μmol/g
0	---	---	---
8	2,74 x 10 ²⁰	18,14	1,17
16	5,49 x 10 ²⁰	34,10	2,60
24	8,23 x 10 ²⁰	50,30	2,83
32	10,98 x 10 ²⁰	69,40	2,80

Tabela III.2

Resultados da Determinação de CO₂ e de CO + H₂ de Amostras de Pó de Ácido Succínico em Função da Dose de Radiação Gama

Tempo de Irradiação h	Dose eV/g	CO ₂ μmol/g	CO + H ₂ μmol/g
0	---	---	---
8	2,74 x 10 ²⁰	19,17	4,94
16	5,49 x 10 ²⁰	35,80	7,42
24	8,23 x 10 ²⁰	55,40	9,70
32	10,98 x 10 ²⁰	71,70	9,55

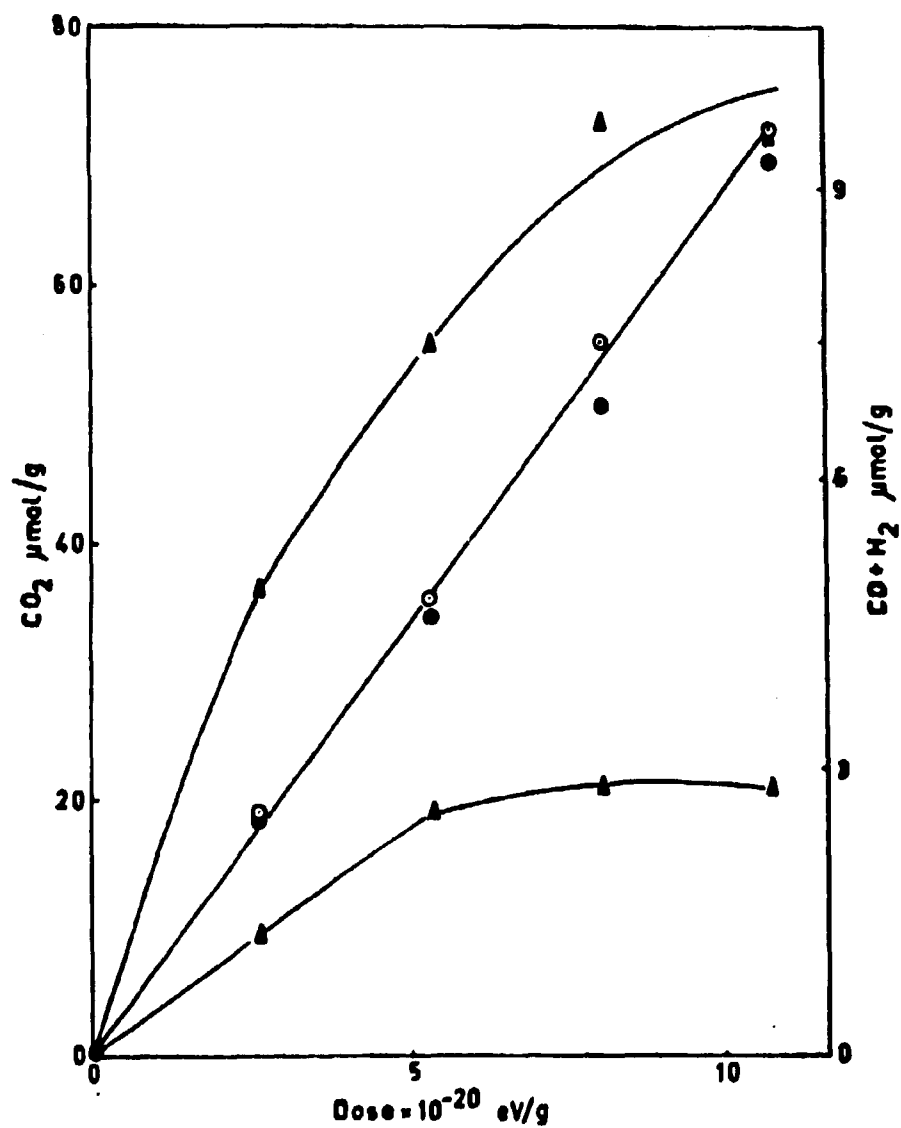


Figura 3.1 - Rendimento dos Produtos Gasosos Obtidos na Radiação do Ácido Succínico a Diferentes Doses de Radiação gama

- ▲ → Rendimento de $\text{CO} + \text{H}_2$ em amostras de pó de ácido succínico.
- ▲ → Rendimento de $\text{CO} + \text{H}_2$ em amostras de cristais de ácido succínico.
- → Rendimento de CO_2 em amostras de pó de ácido succínico.
- → Rendimento de CO_2 em amostras de cristais de ácido succínico.

Tabela III.3

Determinação dos Valores de G de CO₂ e de CO + H₂ na Irradiação de Amostras de Cristais de Ácido Succínico

Tempo de irradiação h	Dose eV/g	G(CO ₂)	G(CO + H ₂)
8	2,74 x 10 ²⁰	4,0	0,26
16	5,49 x 10 ²⁰	3,7	0,29
24	8,23 x 10 ²⁰	3,7	0,21
32	10,98 x 10 ²⁰	3,8	0,16

Tabela III.4

Determinação dos Valores de G de CO₂ e de CO + H₂ na Irradiação de Amostras de Pó de Ácido Succínico

Tempo de irradiação h	Dose eV/g	G(CO ₂)	G(CO + H ₂)
8	2,74 x 10 ²⁰	4,2	1,08
16	5,49 x 10 ²⁰	3,9	0,81
24	8,23 x 10 ²⁰	4,0	0,71
32	10,98 x 10 ²⁰	3,9	0,52

III.2 – Estudo do Efeito da Área Superficial das Amostras de Ácido Succínico Sobre o Rendimento de CO + H₂

O propósito desse estudo foi verificar a formação de CO + H₂ produzidos na superfície das amostras de cristais e de pó de ácido succínico, submetidas à irradiação gama por 18 horas. Esses produtos foram determinados sem aplicação do processo de sublimação. As Tabelas III.5 e III.6 apresentam esses resultados. A taxa de dose de radiação gama a que o sistema foi submetido correspondeu a $5,69 \times 10^5$ rad/h.

III.3 – Estudo do Efeito do Aquecimento Prévio à Operação de Irradiação das Amostras de Ácido Succínico Sobre o Rendimento de CO₂ e de CO + H₂

Quando um cristal é pulverizado, espera-se que os defeitos no cristal aumentem. Entretanto, é possível alterar os defeitos por meio de aquecimento das amostras.

As Tabelas III.7, III.8, III.9 e III.10 apresentam os resultados das determinações de CO₂ e de CO + H₂, como também os valores de G correspondentes a esses produtos gasosos de amostras de cristais e de pó de ácido succínico, submetidas a diferentes tempos de aquecimento à temperatura de 100°C previamente à operação de irradiação. A taxa de dose de radiação gama a que o sistema foi submetido, correspondeu a $5,33 \times 10^5$ rad/h exceto para o caso das 200 horas de aquecimento a 100°C que foi de $5,63 \times 10^5$ rad/h.

Também foi realizado o aquecimento prévio à irradiação a uma temperatura de 130°C durante um tempo mais curto, ou seja, 20 horas. As Tabelas III.11 e III.12 apresentam esses resultados para as amostras de cristais e de pó de ácido succínico. A taxa de dose de radiação gama foi de $4,94 \times 10^5$ rad/h. O gráfico dos valores de G para CO + H₂, obtidos a diferentes tempos de aquecimento, mostram que existe uma variação no rendimento de CO + H₂ para amostras de pó, como pode ser observado na Figura 3.2.

III.4 – Estudo do Efeito do Oxigênio do Ar Sobre a Formação de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico

O propósito desse estudo é verificar se o oxigênio do ar afeta a produção de CO + H₂ na radiólise de amostras de ácido succínico, devido à grande área superficial do ácido em contacto com o ar, quando o ácido está na forma de pó. Para investigar esse efeito, dois tipos de amostras foram preparadas. As primeiras foram preparadas efetuando-se a moagem do ácido succínico em contacto com o ar e os resultados são apresentados na Tabela III.13. As outras amostras foram preparadas sob atmosfera de nitrogênio e os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.14. A taxa de dose correspondente à radiação gama foi de $4,72 \times 10^5$ rad/h para ambos casos.

III.5 – Estudo do Efeito da Pré-Sublimação Sobre a Formação de CO + H₂ em Amostras de Cristais e de Pó de Ácido Succínico

O propósito desse estudo é verificar se o número de defeitos presentes nas amostras de cristais e de pó de ácido succínico é afetado pela pré-sublimação, variando portanto o rendimento de CO + H₂. As Tabelas III.15 e III.16 apresentam os resultados correspondentes. A taxa de dose de radiação gama foi igual a $4,83 \times 10^5$ rad/h.

Tabela III.5

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Cristais de Ácido Succínico,
Sem Sublimação

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	0,15	0,017
2	0,11	0,012
Média	0,13	0,014

Tabela III.6

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico,
Sem Sublimação

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	1,95	0,22
2	2,07	0,23
Média	2,01	0,22

Tabela III.7

Resultados das Análises de CO + H₂ em Amostras de Cristais de Ácido Succínico, Submetidas a Diferentes Tempos de Aquecimento a 100°C, Previamente à Irradiação

Tempo de aquecimento h	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
0	2,27	0,27
24	2,24	0,27
48	2,22	0,27
72	2,22	0,27
96	2,22	0,27
120	2,21	0,26
144	1,98	0,23
168	2,02	0,24
200	2,50	0,28

Tabela III.8

Resultados das Análises de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico, Submetidas a Diferentes Tempos de Aquecimento a 100°C, Previamente à Irradiação

Tempo de aquecimento h	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
0	6,26	0,75
24	5,99	0,72
48	6,16	0,74
72	5,84	0,70
96	5,81	0,69
120	5,84	0,67
144	5,03	0,60
164	5,00	0,60
200	3,40	0,38

Tabela III.9

Resultados das Análises de CO₂ em Amostras de Cristais de Ácido Succínico, Submetidas a Diferentes Tempos de Aquecimento a 100°C, Previamente à Irradiação

Tempo de aquecimento h	CO ₂ μmol/g	G(CO ₂)
0	32,1	3,8
24	31,4	3,8
48	32,4	3,9
72	32,4	3,9
96	32,4	3,9
120	32,3	3,9
144	31,7	3,8
168	30,7	3,7
200	35,0	4,0

Tabela III.10

Resultados das Análises de CO₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico, Submetidas a Diferentes Tempos de Aquecimento a 100°C, Previamente à Irradiação

Tempo de aquecimento h	CO ₂ μmol/g	G(CO ₂)
0	33,1	4,0
24	32,5	3,9
48	32,9	3,9
72	33,4	4,0
96	32,8	3,9
120	32,9	3,9
144	32,2	3,8
168	32,9	3,9
200	36,5	4,1

Tabela III.11

Resultados da Determinação de CO + H₂ após Aquecimento, Previamente à Irradiação do Ácido Succínico, a 130°C Durante 20 horas

Tipo de amostra	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
Cristal	2,20	0,28
Pó	4,09	0,52

Tabela III.12

Resultados da Determinação de CO₂ após Aquecimento, Previamente à Irradiação do Ácido Succínico, a 130°C Durante 20 horas

Tipo de amostra	CO ₂ μmol/g	G(CO ₂)
Cristal	30,21	3,9
Pó	31,55	4,1

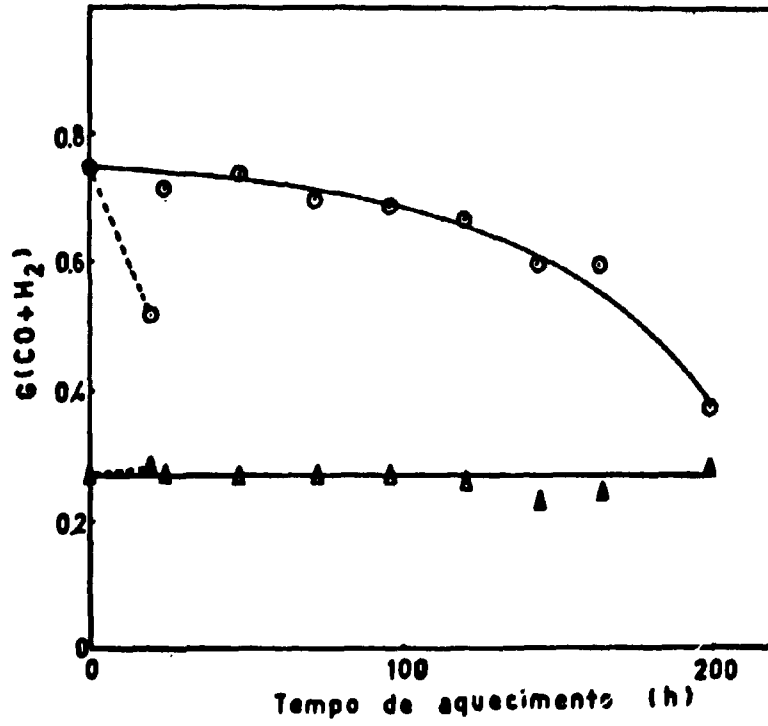


Figura 3.2 - Efeito do Aquecimento de Amostras do Ácido Succínico, Previamente à Irradiação, sobre o valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$

- — ○ Aquecimento a 100°C de amostras de pó.
- ... ○ Aquecimento a 130°C de amostras de pó.
- △ — △ Aquecimento a 100°C de amostras de cristais.
- △ ... △ Aquecimento a 130°C de amostras de cristais.

Tabela III.13

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico,
Preparadas em Contacto com o Oxigênio do Ar

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	5,33	0,72
2	5,79	0,78
Média	5,56	0,75

Tabela III.14

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico,
Preparadas sob Atmosfera de Nitrogênio

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	5,89	0,80
2	5,79	0,78
Média	5,84	0,79

Tabela III.15

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Pó de Ácido Succínico,
Submetidas a uma Pré-Sublimação

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	7,15	0,84
2	6,30	0,83
Média	6,72	0,88

Tabela III.16

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Cristais de Ácido Succínico,
Submetidas a uma Pré-Sublimação

Amostra Nº	CO + H ₂ μmol/g	G(CO + H ₂)
1	7,00	0,82
2	6,90	0,81
Média	6,95	0,81

III.6 – Estudo do Efeito de Uma Recristalização Rápida do Ácido Succínico, Sobre o Rendimento de CO + H₂

Ao realizar uma recristalização rápida espera-se que os cristais formados sejam pequenos e imperfeitos, contendo assim muitos defeitos. A Tabela III.17 apresenta os resultados obtidos para as amostras de ácido succínico preparadas por recristalização rápida em solução de benzeno. A taxa de dose de radiação gama correspondeu a $4,72 \times 10^5$ rad/h.

Tabela III.17

Resultados da Determinação de CO + H₂ em Amostras de Ácido Succínico Recristalizadas em Solução de Benzeno

Amostra Nº	CO + H ₂ μ mol/g	G(CO + H ₂)
1	5,23	0,71
2	6,20	0,84
Média	5,72	0,78

CAPÍTULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS ÀS DETERMINAÇÕES ESPECTRAIS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

IV.1 – Determinação da Potência de Microonda para a Obtenção dos Espectros

O propósito da determinação da potência de microonda é evitar que se trabalhe em um valor de potência acima de 100μ W, onde pode ocorrer a saturação dos sinais no espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Como a escala do dial do atenuador da potência de microonda não é linear e o valor mais baixo especificado é de 10μ W, a potência de trabalho foi designada pela letra A. Para conhecer o valor real dessa potência foi necessário construir o gráfico que está representado na Figura 4.1. Esse gráfico corresponde à altura do sinal do radical livre de etanol em função da raiz potências aplicadas. Pela interpolação do valor da altura do sinal do radical livre de etanol obtido à potência A na Figura 4.1, foi possível determinar o valor real da potência o qual foi de $4,0 \mu$ W como pode ser observado na Tabela IV.1.

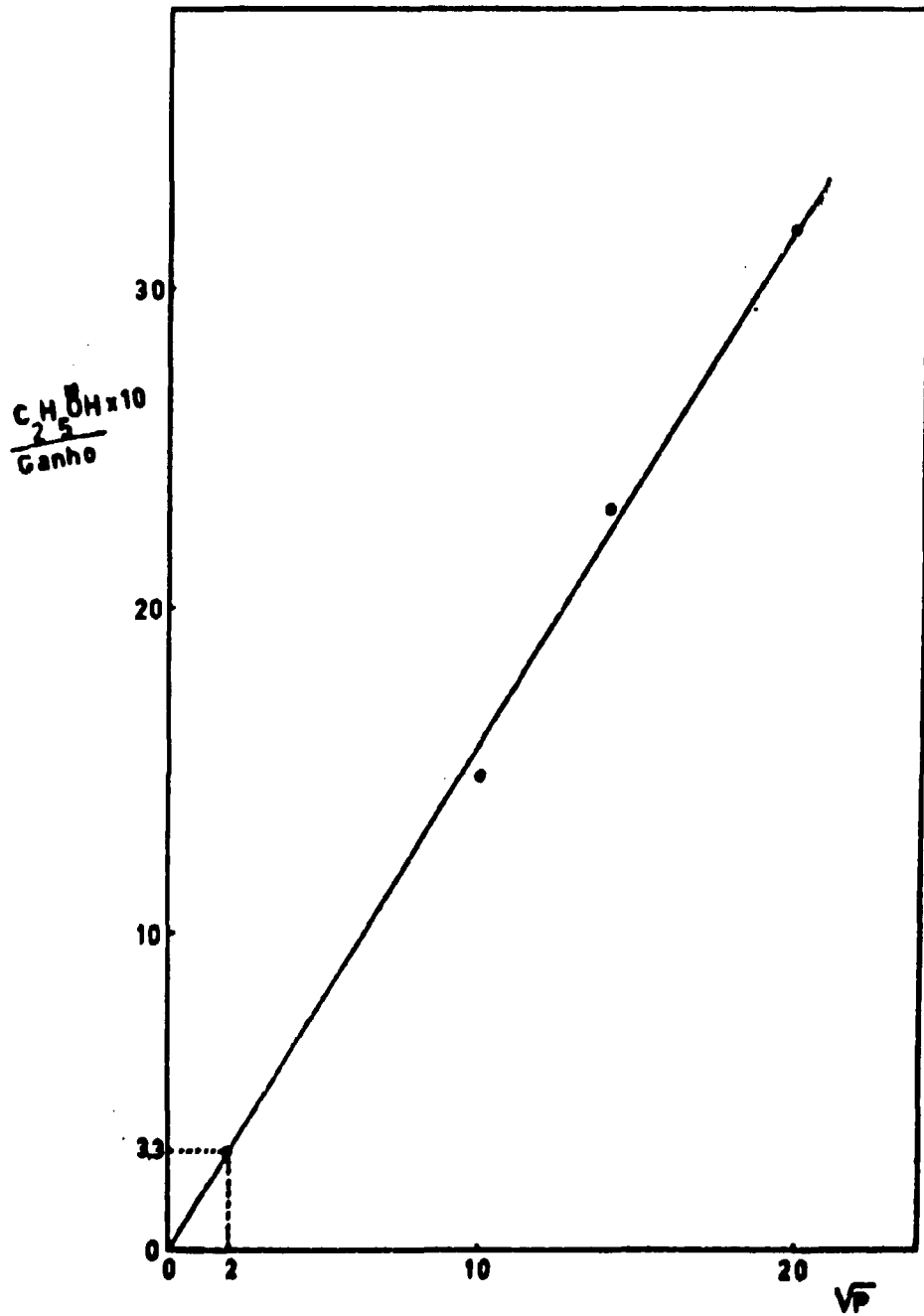


Figura 4.1 - Altura do Sinal do Radical de Etanol em Função da Raiz Quadrada da Potência de Microonda

Tabela IV.1

Valores da Potência em que Foram Obtidos os Sinais Correspondentes ao Radical de Etanol, e as Respectivas Alturas

P μW	\sqrt{P}	$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}}\text{H}/\text{Ganho}$
100	10	1,49
200	14,14	2,32
400	20	3,19
A = 4	2	0,33

IV.2 – Estudo Sobre o Decaimento do Sinal do Elétron Preso em Amostra de Etanol Puro Irradiado a 77 K

A Figura 4.2 apresenta o gráfico correspondente a altura do sinal do elétron preso (e_1^-) formado na irradiação a 77 K de etanol puro, em função do tempo de espera para a obtenção dos espectros após a irradiação.

IV.3 – Estudo dos Espectros de Amostras de Etanol Puro

A Figura 4.3 apresenta o espectro obtido no espectrômetro RPE a 77 K, como resultado da irradiação também a 77 K da amostra de etanol puro. Esse espectro corresponde à primeira derivada dos sinais do radical de etanol e do elétron preso formados. Após a obtenção desse espectro a mesma amostra foi irradiada com uma lâmpada de mercúrio e um novo espectro foi obtido, o qual está representado na Figura 4.4, correspondendo à primeira derivada dos sinais do radical livre de etanol formado.

A Figura 4.5 apresenta o resultado da subtração entre os espectros da Figura 4.3 e o da Figura 4.4, obtido mediante o programa em linguagem FORTRAN IV especificado no Apêndice II. Essa subtração nos deu como resultado a primeira derivada do sinal do e_1^- .

IV.4 – Estudo dos Espectros de Amostras Correspondentes ao Sistema Etanol-Ácido Succínico

De todos os espectros RPE obtidos após a irradiação gama a 77 K do sistema etanol-ácido succínico em diferentes concentrações, foi escolhido para nosso estudo o que nos mostra a Figura 4.6 e que corresponde a uma concentração de 1 mol de ácido succínico por 100 moles de etanol. Posteriormente essa mesma amostra foi submetida à irradiação com lâmpada de mercúrio e novo espectro foi obtido como mostra a Figura 4.7.

Por meio do uso da computação foi efetuada a subtração entre o espectro da Figura 4.6 e o da Figura 4.7, como também entre o espectro da Figura 4.7 e o da Figura 4.4, obtendo-se respectivamente os sinais correspondentes a um triplete representado na Figura 4.8 e a um dublete representado na Figura 4.9. Para essas subtrações, realizadas por computação, usou-se um programa em linguagem FORTRAN IV (Apêndice II).

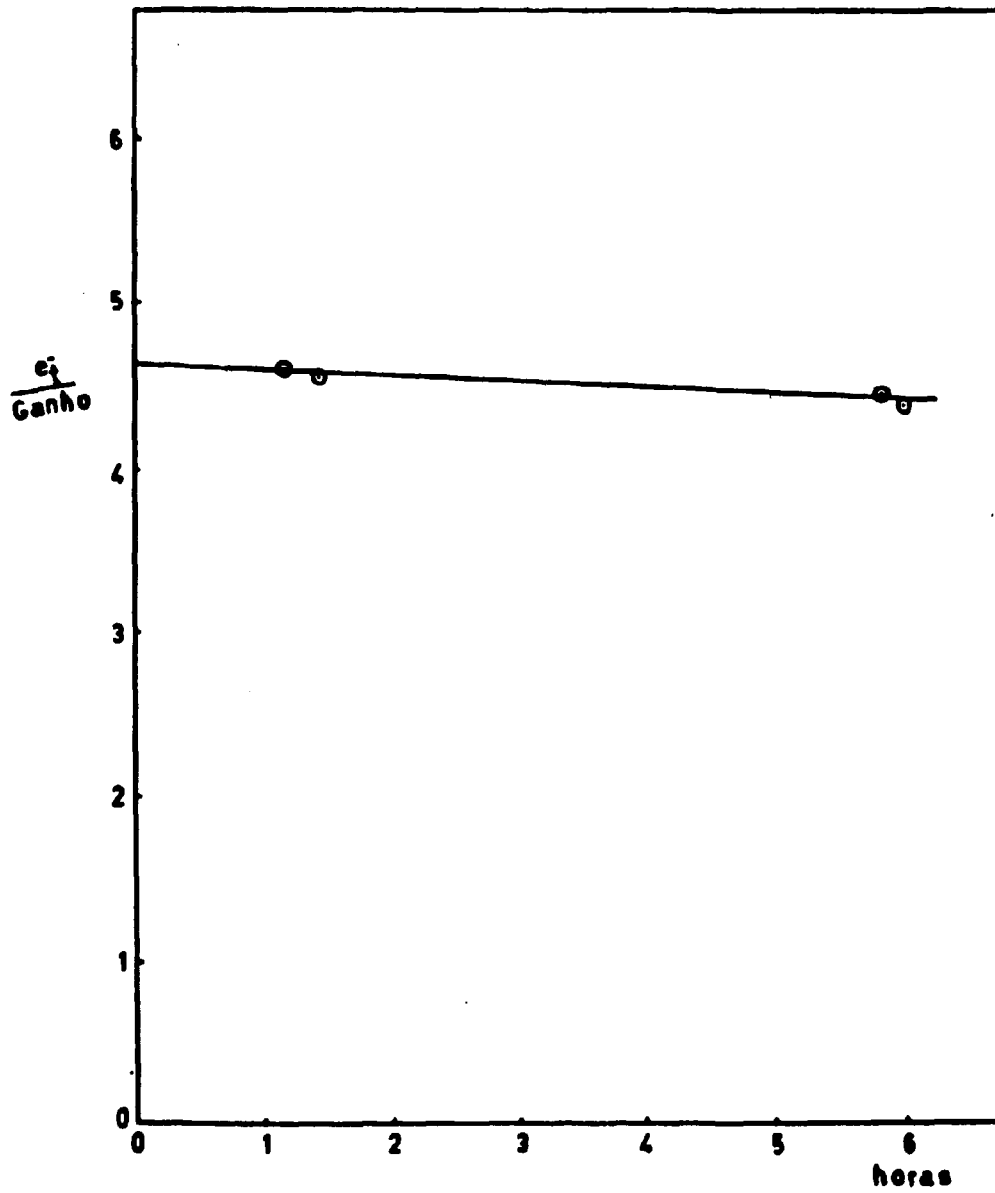


Figura 4.2 - Altura do Sinal Correspondente ao Eltron Preso em Função do Tempo de Espera para as Medidas Espectrais

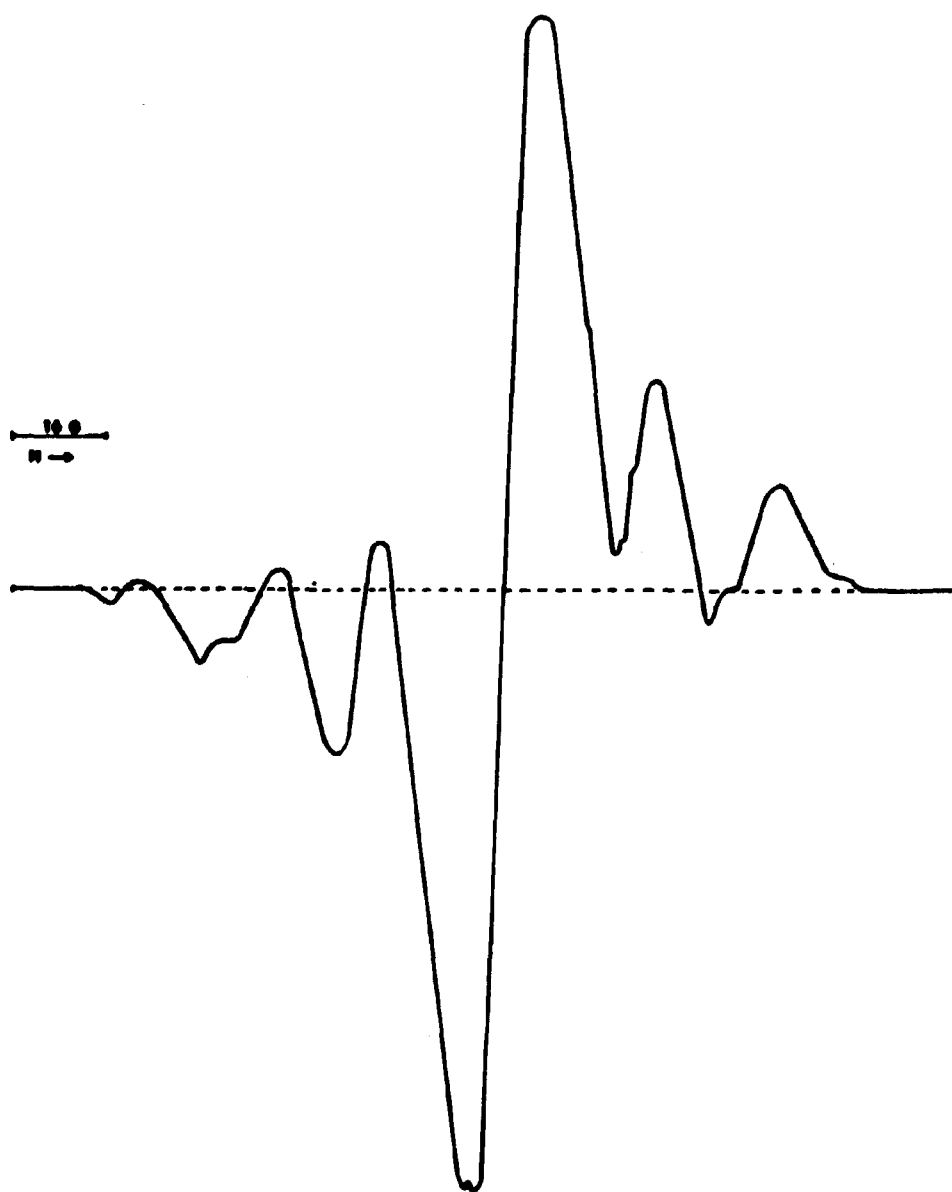


Figure 4.3 – Espectro RPE de Amostra de Etanol, após Irradiação com Raios Gama a 77 K

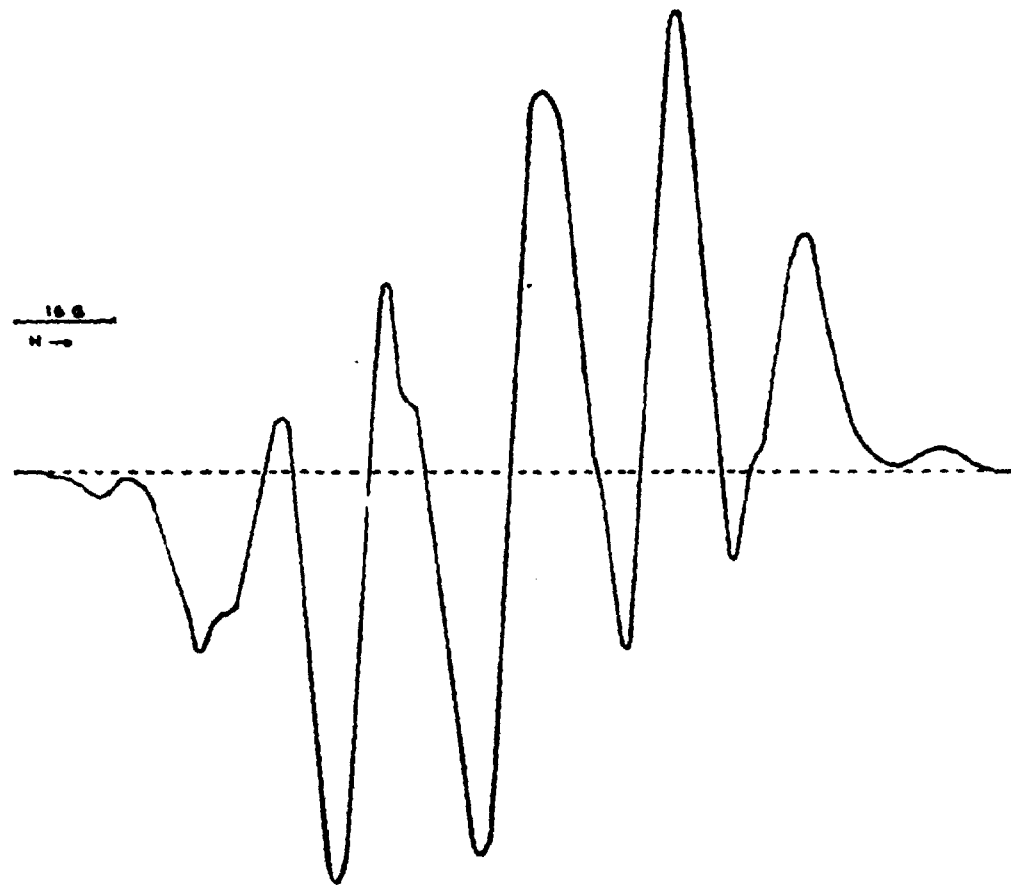


Figura 4.4 – Espectro RPE de Amostra de Etanol, após Irradiação com Raios Gama e Posteriormente com Lâmpada de Mercúrio a 77 K

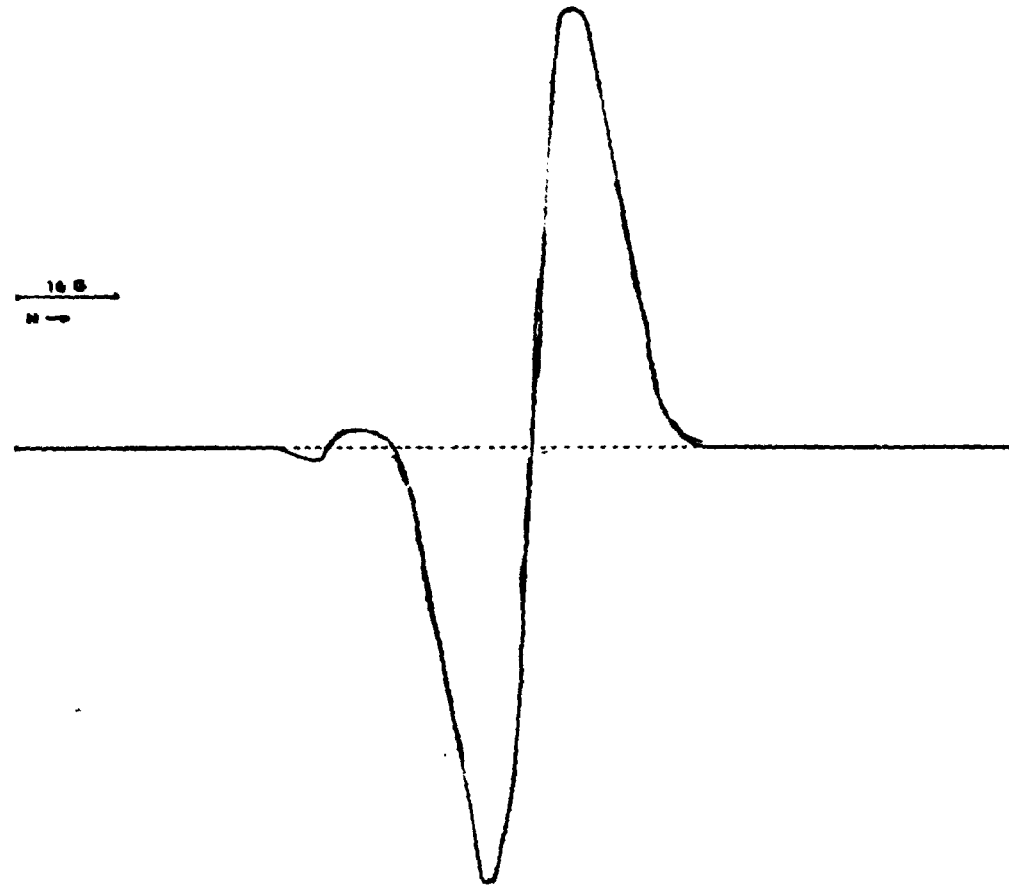


Figura 4.5 - Espectro Resultante da Diferença entre os Espectros das Figuras 4.3 e 4.4

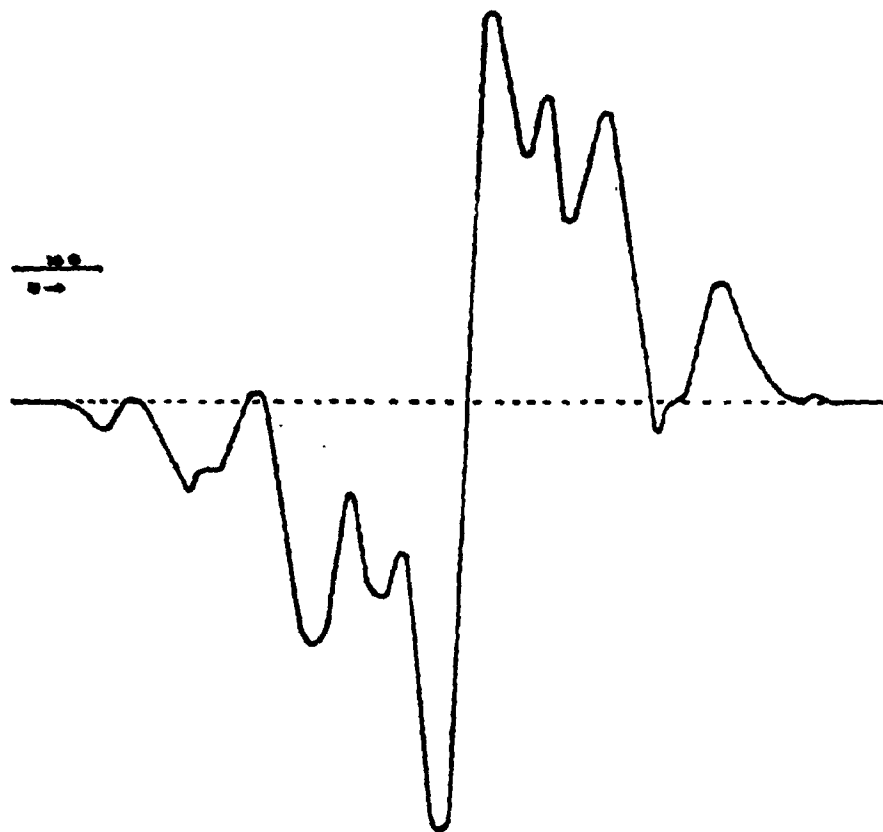
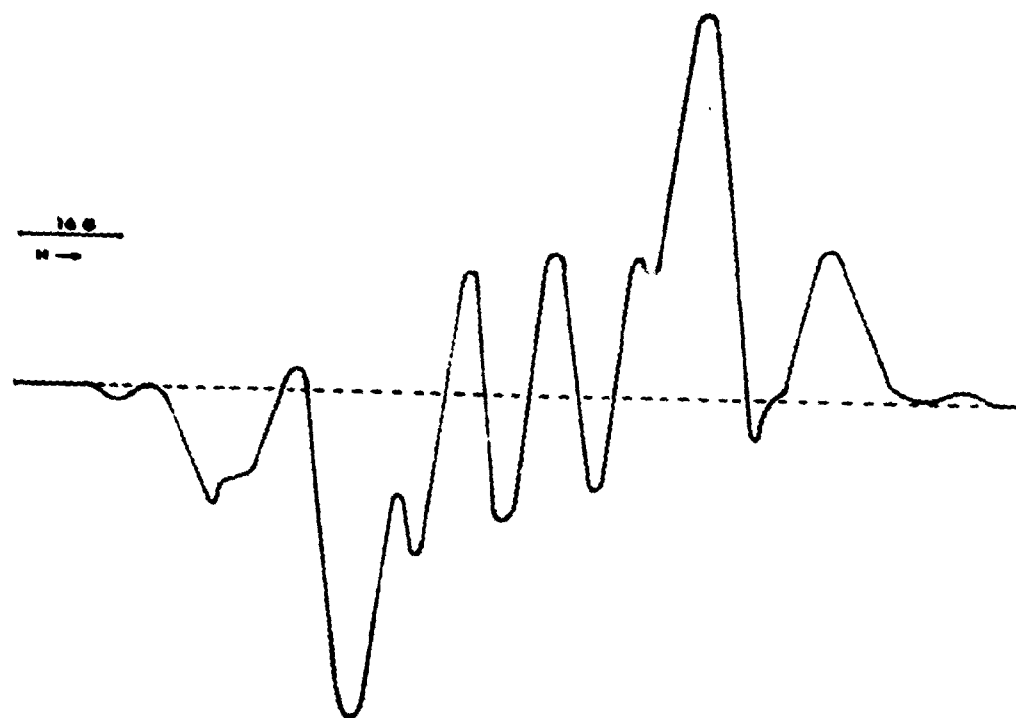


Figura 4.6 - Espectro RPE de Amostra de Etanol-Ácido Succínico após Irradiação com Raios Gama a 77 K



- Figura 4.7 - Espectro RPE de Amostra de Etanol-Ácido Succínico, após Irradiação com Raios Gama e Posteriormente com Lâmpada de Mercúrio a 77 K

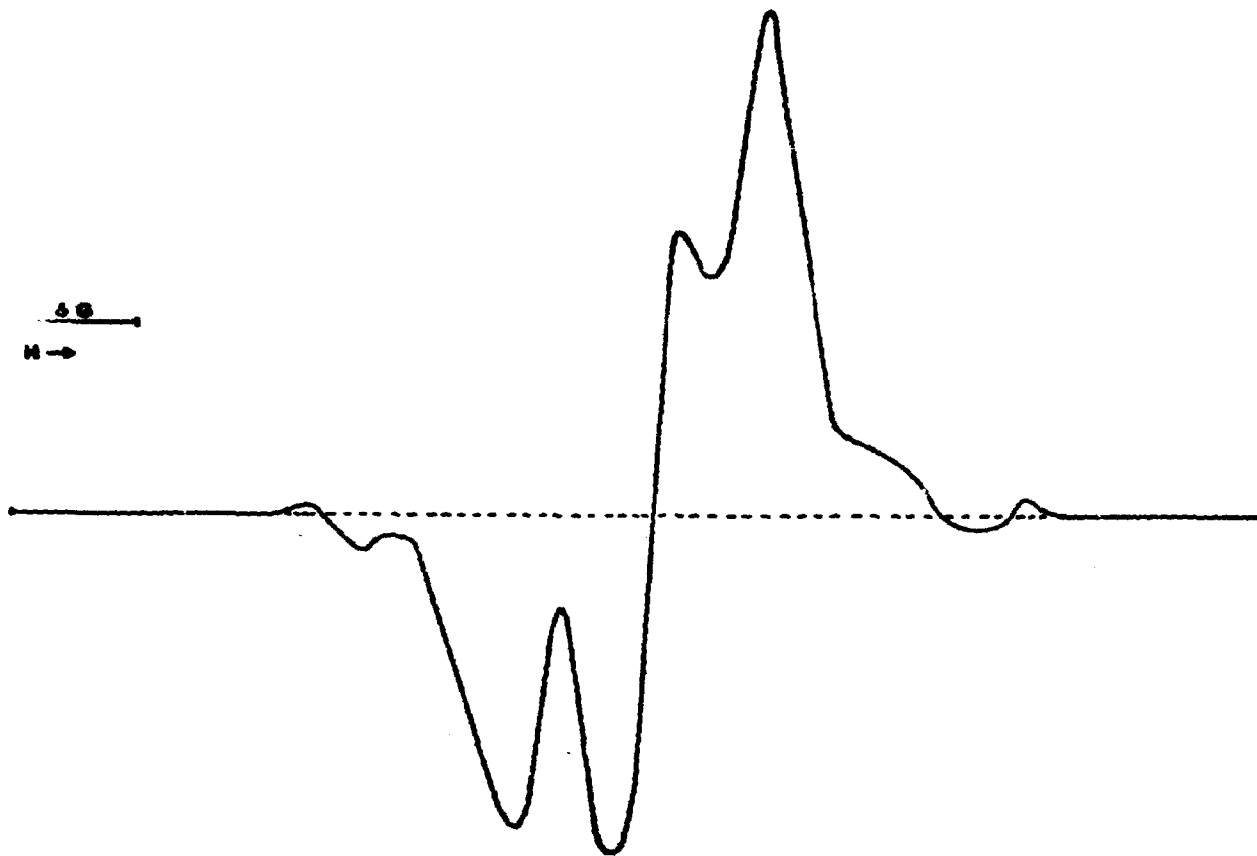


Figura 4.8 - Espectro Resultante da Diferença entre os Espectros das Figuras 4.6 e 4.4, (triplete)

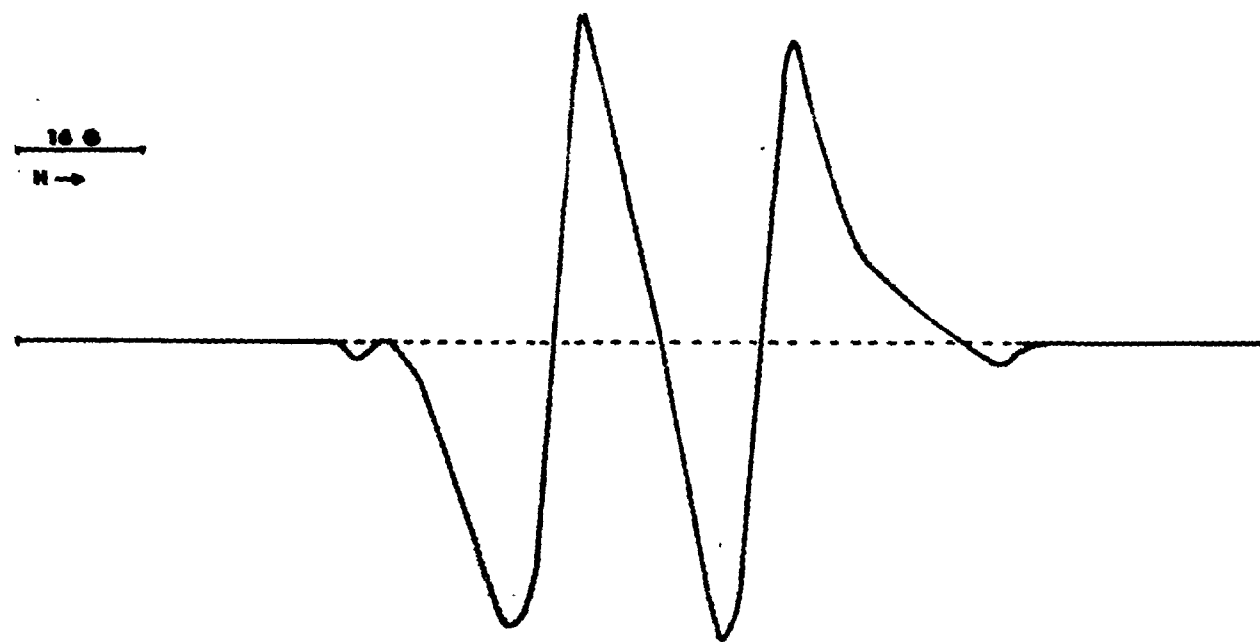


Figura 4.9 - Espectro Resultante da Diferença entre os Espectros das Figuras 4.7 e 4.4, (dubleta)

CAPÍTULO V

DOSÍMETRO DE ÁCIDO SUCCÍNICO

Os estudos feitos da radiólise do ácido succínico, no presente trabalho, indicam que esse ácido pode ser usado como dosímetro para altas doses, constituindo um dosímetro químico, e no qual a dose de radiação é determinada pela transformação química produzida no sistema irradiado. A transformação deve ser proporcional à dose de radiação absorvida.

Conforme foi visto, o ácido succínico, ao ser irradiado com raios gama, apresenta como principais produtos gasosos o CO_2 , CO e H_2 . Neste trabalho, os gases foram analisados e foi verificada a proporcionalidade de formação dos gases com a dose de radiação aplicada. Desses gases somente o CO_2 é formado proporcionalmente com a dose de radiação aplicada sobre o ácido succínico, como se verifica na Figura 3.1. Portanto, o ácido succínico poderá ser usado como dosímetro para medir altas doses, em função do CO_2 formado.

O valor de $G(\text{CO}_2)$ é um dos parâmetros usados no cálculo da dose, e ele foi determinado, com base no dosímetro de Fricke, sendo igual a 3,9.

O sistema desse dosímetro seria composto apenas pelo ácido succínico sólido em um ambiente no qual reine o vácuo, já que é a medida do gás CO_2 que proporciona a resposta do dosímetro de ácido succínico.

O ácido succínico deve ser de um grau de pureza, da ordem de 99,6%, recomendando-se uma recristalização antes de usá-lo. Não é necessário uma escolha do tamanho dos cristais, já que foi comprovado que o ácido succínico tanto na forma de pó como cristais apresenta o mesmo resultado em relação à formação de CO_2 . Após secagem do ácido succínico em um dessecador contendo sílica gel, um grama do ácido é pesado e colocado em tubo de vidro "pyrex" de 1,1 – 0,9 cm de diâmetro interno e 0,05 cm de espessura de parede. Posteriormente esse tubo de vidro é soldado a uma junta de vidro esmerilhada e levado à linha de vácuo para eliminação do ar de seu interior. Na própria linha de vácuo o tubo de vidro é lacrado em forma de ampola. Essa ampola, que foi chamada de célula de irradiação, constitui o dosímetro de ácido succínico, e toma a forma apresentada na Figura 2.4.

As dimensões desse dosímetro estão padronizadas de acordo com a câmara de irradiação da fonte de cobalto-60, "Gammacell 220" da "Atomic Energy of Canada Limited", podendo sofrer variações de acordo com o tipo de fonte a ser utilizada, desde que seja possível a medida posterior do CO_2 formado.

Ao se irradiar uma amostra a qual se deseja conhecer a dose de radiação a que será submetida, pode-se irradiar a amostra juntamente com o dosímetro ou mesmo em separado já que a meia vida do ^{60}Co é de 5,27 anos não havendo, assim, uma grande variação no valor da dose calculada.

O sistema que constitui o dosímetro, uma vez irradiado, é submetido a sublimação como foi visto no item II.2 do Capítulo II. Posteriormente, procedeu-se à medida do CO_2 formado. No presente trabalho o CO_2 foi medido na bomba Toepler, cujo processo também está descrito no item II.4 do Capítulo II. Outro método de determinação do CO_2 seria por meio da Cromatografia de gases, Espectrometria de massa ou algum outro método possível de determinar CO_2 , sendo escolhido aquele método que está ao alcance de cada pesquisador.

V.1 – Cálculo da Dose de Radiação

Conhecendo-se a quantidade de CO₂ formada é possível calcular a dose de radiação de acordo com a equação V.1, conforme foi visto no item III.1, do Capítulo III.

$$D = \frac{1,02 \times 10^{12} \times M}{G} \quad (V.1)$$

D = dose de radiação gama (rad)

M = moles de CO₂ formados durante a irradiação (moles por grama de ácido succínico)

G = 3,9 (correspondente à média dos valores apresentados nas Tabelas III.3 e III.4)

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Neste Capítulo serão considerados e comentados, primeiramente, os resultados sobre a determinação dos produtos gasosos, a seguir as determinações espectrais do ácido succínico irradiado com raios gama, e, finalmente, o uso deste ácido como dosímetro para altas doses.

Considerando as curvas apresentadas na Figura 3.1, que dão a variação do rendimento de CO + H₂ e CO₂ em função da dose de radiação gama aplicada, pode-se observar que o rendimento de CO₂ varia de forma linear com a dose, já que o coeficiente de correlação para essa curva é igual a 0,999 sendo próximo a 1, enquanto que o rendimento de CO + H₂ varia de forma não linear. Verifica-se, além disso, que a velocidade de produção de CO + H₂ diminui gradualmente com o aumento na dose de radiação. O exame dessa Figura 3.1 mostra também que existe uma variação no rendimento de formação de CO + H₂ quando se trata de amostra de ácido succínico na forma de pó ou na forma de cristais. Para as amostras de pó o rendimento de CO + H₂ é maior que o obtido para as amostras de cristais de ácido succínico. Quanto ao rendimento de formação do CO₂, ele não depende da forma do ácido succínico, isto é, se cristais ou pó.

Os valores de G para CO + H₂ (Tabela III.3) variam entre 0,28 e 0,15 para o caso das amostras de cristais de ácido succínico, enquanto que, para as amostras de pó (Tabela III.4) os valores são muito maiores, variando de 1,08 a 0,52 de acordo com a dose de radiação. Essa diferença no rendimento de CO + H₂ entre as amostras de cristais e de pó vem a confirmar os resultados obtidos por Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾, os quais foram de 0,24 para amostras de cristais e 0,92 para amostras de pó. Esses autores afirmam que a diferença no rendimento de CO + H₂ entre amostras de pó e de cristais poderia ser devida à área superficial ou aos defeitos presentes nos cristais de ácido succínico.

Se a área superficial é a causa da diferença no rendimento de CO + H₂ entre as amostras de pó e de cristais de ácido succínico, espera-se que a relação entre a área superficial do pó e do cristal de ácido succínico, seja aproximadamente igual à relação entre os rendimentos de CO + H₂ para essas amostras. Assim só interessa a quantidade de CO + H₂ que é formada na superfície das amostras, ou seja, a quantidade de CO + H₂ formada sem submeter as amostras ao processo de sublimação.

Ao fazer a comparação da área superficial das partículas de pó e de cristais de ácido succínico, considerando-se o diâmetro médio das partículas de pó igual a 5×10^{-4} mm e das partículas de cristais igual a 2 mm, encontrou-se a seguinte relação:

$$\frac{\text{Área do pó}}{\text{Área do cristal}} = 4000$$

De acordo com os resultados do rendimento de CO + H₂ apresentados nas Tabelas III.6 e III.5, para amostras de pó e de cristais de ácido succínico, respectivamente, a seguinte relação foi encontrada

$$\frac{\text{Rendimento CO + H}_2 \text{ (pó)}}{\text{Rendimento CO + H}_2 \text{ (cristais)}} = 15,5$$

Uma vez que a relação entre o rendimento de CO + H₂ das duas amostras não se aproxima da relação existente entre as respectivas áreas, pode-se concluir que a área superficial não é a causa primordial da diferença encontrada no rendimento de CO + H₂ entre as amostras de cristais e de pó de ácido succínico.

No estudo realizado por Bartonicek⁽³⁾ sobre a radiólise do ácido succínico, ele chega a aceitar a hipótese levantada por Miyazaki e colaboradores⁽¹³⁾ de que CO e H₂ são formados em sítios ativos, como defeitos presentes nas amostras. No presente estudo foi adotada a técnica analítica de sublimação a 150°C e a vácuo, proposta por Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾. Assim sendo, a possibilidade de decomposição térmica, por eles apontada ao comentar os resultados obtidos por Miyazaki e colaboradores^(13,14), não procede. O procedimento experimental do presente estudo apresenta duas importantes diferenças em relação ao usado por Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾. A primeira é que nossas amostras de pó foram preparadas por moagem em um almofariz de ágata como já foi descrito no Capítulo II, enquanto que Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾ obtiveram as amostras de menor tamanho por recristalização rápida em solução aquosa. Uma outra diferença é que eles secaram as amostras a 100°C depois da recristalização.

A primeira diferença sugere a possibilidade de que quando o pó é preparado por moagem em um almofariz poderia ter lugar a oxidação do ácido succínico, formando-se óxidos ou peróxidos durante essa preparação das amostras, aumentando assim o rendimento de CO + H₂. Para verificar esse fato amostras de pó foram preparadas uma vez sob atmosfera de nitrogênio e outra vez em contacto com o oxigênio do ar. A Tabela III.13 apresenta os resultados para as amostras de pó preparadas em contacto com o oxigênio do ar, cuja média para o valor de G(CO + H₂) é de 0,75. Para as amostras preparadas sob atmosfera de nitrogênio o valor de G(CO + H₂) é de 0,79; de acordo com a Tabela III.14. Efetuando-se a comparação entre esses dois valores, observa-se que, praticamente, não existe diferença no valor de G(CO + H₂). Assim, a diferença no valor de G(CO + H₂) entre as amostras de pó e de cristais de ácido succínico não é devida à presença do oxigênio do ar.

A segunda diferença observada sugere a possibilidade de que a secagem das amostras a 100°C, realizada por Bartonicek e Pejsa⁽⁴⁾, poderia causar a alteração dos sítios ativos nos cristais de pequeno tamanho. Sendo assim, eles não observariam uma variação no valor de G(CO + H₂) entre suas amostras analisadas, o que realmente aconteceu. No nosso estudo tratou-se de comprovar qual seria o efeito do aquecimento prévio à irradiação das amostras de ácido succínico sobre o rendimento de CO + H₂ e de CO₂. De acordo com as Tabelas III.9 e III.10, observa-se que o aquecimento não exerce nenhuma influência no rendimento de CO₂. Já no caso de CO + H₂ que se supõe serem formados em sítios ativos nas amostras de ácido succínico, observa-se uma diminuição no valor de G(CO + H₂) para as amostras de pó submetidas a diferentes tempos de aquecimento a 100°C de acordo com a Tabela III.8. No caso de amostras de cristais de ácido succínico onde o número de defeitos é muito menor não se observa uma

grande variação (Tabela III.7). Os gráficos da Figura 3.2 ilustra esse comportamento, observando-se que quando o tempo de aquecimento a 100°C aumenta, o valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$ para amostras de pó diminui gradualmente, enquanto que a 130°C a diminuição é mais acentuada. No caso das amostras de cristais esse efeito praticamente não é observado. A diminuição do valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$ das amostras de pó de ácido succínico pode ser explicada baseando-se na hipótese de que CO e H_2 são formados, preferencialmente, em sítios ativos presentes nas amostras, sendo que, o aquecimento deve alterar em parte, esses sítios ativos, diminuindo assim o rendimento de CO + H_2 .

Partindo-se da hipótese de que CO e H_2 são produzidos em sítios ativos especiais nos cristais de ácido succínico, como os defeitos, supõe-se que os defeitos sejam consumidos gradualmente com o aumento da dose, resultando numa diminuição na velocidade de formação de CO + H_2 , como se observa na Figura 3.1.

Como esses sítios ativos estão representados por defeitos e imperfeições presentes nas amostras de ácido succínico, tratou-se de comprovar esta afirmação fazendo-se estudos do efeito de uma sublimação, previamente à irradiação, sobre a formação de CO e H_2 em amostras de cristais e de pó de ácido succínico e de uma recristalização rápida sobre o rendimento de CO + H_2 . Submetendo-se as amostras a um processo de pré-sublimação é de se esperar que as amostras, ao serem irradiadas, apresentem mais defeitos do que aquelas irradiadas sem essa pré-sublimação. As amostras ao sofrerem a pré-sublimação vão encontrar-se com paredes de vidro mais frias e portanto recristalarão rapidamente. Para o caso dos cristais de tamanho grande usados na experiência, uma vez pré-sublimados apresentarão um número de defeitos muito grande devido a rápida recristalização. Logo, o rendimento de CO + H_2 aumentará consideravelmente em comparação com as amostras de cristais não submetidas a uma pré-sublimação. A Tabela III.16 apresenta esse resultado, encontrando-se um valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$ de 0,91 bem maior que aquele para o caso de amostras que não foram submetidas ao processo de pré-sublimação que foi de 0,27 de acordo com a Tabela III.7. Para as amostras de pó o valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$, de acordo com a Tabela III.15, foi de 0,88.

Quando as amostras são preparadas por adição de benzeno a uma solução aquosa de ácido succínico, a recristalização é rápida, devido a insolubilidade do ácido no benzeno. Obtém-se, então, cristais pequenos e com muitos defeitos. Deve-se salientar aqui que quanto mais rápida uma cristalização, menos perfeitos serão os cristais. Nesse caso encontrou-se que o valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$ era de 0,78 (Tabela III.17), comprovando assim que, realmente, são os defeitos os responsáveis pelo aumento no valor de $G(\text{CO} + \text{H}_2)$ para as amostras de pó de ácido succínico. Portanto fica comprovada a hipótese levantada nesse sentido, de que os sítios ativos representados pelos defeitos são os responsáveis pela diferença encontrada no rendimento de CO + H_2 entre as amostras de pó e de cristais na radiólise do ácido succínico.

Como no presente estudo foi verificado que o rendimento de CO_2 é independente do estado cristalino do ácido succínico, e que o rendimento varia linearmente com a dose aplicada, verifica-se que o ácido succínico pode ser usado como dosímetro, o qual seria útil na região de Mrad (megarads), ou seja, para medir altas doses em função do CO_2 formado. Para usar o ácido succínico como dosímetro é necessário conhecer o valor de G para o CO_2 . Assim, de acordo com as Tabelas III.3 e III.4 foi calculado o valor médio de $G(\text{CO}_2)$, sendo igual a 3,9; o qual é de suma importância para a realização dos cálculos de dose de radiação ao usar o ácido succínico como um dosímetro. Este é um ponto importante no nosso estudo devido a que o dosímetro de Fricke, bem conhecido e muito usado, é empregado apenas para doses relativamente baixas. Por outro lado, é importante salientar que, por meio de medidas de CO + H_2 , não é possível aproveitar o ácido succínico como dosímetro, já que a formação desses gases é dependente da condição (pó fino ou cristais de tamanho grande) em que se encontra o ácido, sendo que o rendimento relativo à formação desses gases varia de forma não linear com o aumento da dose aplicada ao sistema.

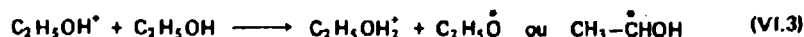
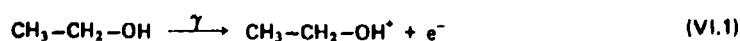
Como já foi mencionado no Capítulo IV, para realizar o estudo sobre as determinações espectrais do ácido succínico irradiado com raios gama, o sistema utilizado foi ácido succínico-etanol, no

qual o etanol funcionou como solvente. Primeiramente, foram obtidos os espectros do etanol puro e procedeu-se a determinação da potência de microonda. A determinação da potência de microonda é importante uma vez que ela mede a intensidade da microonda que é enviada à amostra e é justamente a absorção dessa microonda, por parte da amostra, que nos dá o sinal detectado por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Ocorre que essa absorção, na condição de ressonância, é proporcional à diferença de população entre os estados possíveis para o elétron. Um valor muito grande da potência de microonda pode aumentar a população do estado superior, diminuindo a diferença de populações, a potência absorvida, e, conseqüentemente, o sinal observado. Esse fenômeno é conhecido como saturação. Assim, nas medidas em RPE devemos evitar essa saturação, fazendo-se as medidas espectrais abaixo da potência de saturação.

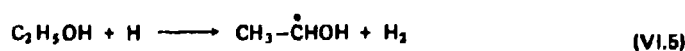
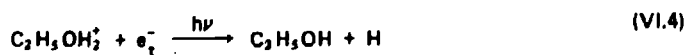
No presente estudo a potência de microonda de trabalho foi determinada com base no gráfico da Figura 4.1, sendo o valor dessa potência igual a $4 \mu\text{W}$, garantindo assim que os sinais observados não sofram o fenômeno de saturação.

A determinação do espectro RPE do etanol puro e que foi usado como solvente, nos deu como resultado radicais livres e o elétron preso (e_1^-), representados na Figura 4.3. A altura do sinal do e_1^- foi medida em função do tempo de espera para as medidas espectrais após a irradiação gama, para assim poder verificar o possível decaimento desse sinal. De acordo com a Figura 4.2 conclui-se que o decaimento pode ser desprezível, já que a variação das alturas dos sinais é mínima.

Um possível mecanismo representando o efeito da radiação gama sobre o etanol a 77 K que proporcionou como resultado o espectro da Figura 4.3, poderia ser proposto como segue:



A Figura 4.4 apresenta o espectro da amostra de etanol puro submetida à irradiação gama e posteriormente à irradiação com lâmpada de mercúrio. Após essa amostra sofrer a ação dos fótons provenientes dessa lâmpada de mercúrio, observa-se que o sinal correspondente ao e_1^- desaparece, e o seguinte mecanismo poderia ser representativo desse fenômeno:

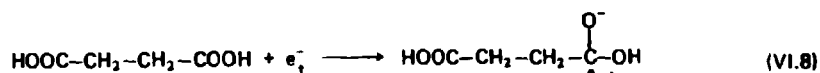
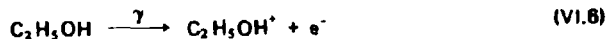


O desaparecimento do sinal correspondente ao e_1^- é comprovado pela subtração entre os espectros da Figura 4.3 e Figura 4.4, resultando num único sinal singleto que representa o e_1^- como pode ser visto na Figura 4.5.

Depois de serem feitas as análises das amostras de etanol puro, obteve-se os espectros do sistema etanol-ácido succínico. O exame da Figura 4.8, obtida a partir da subtração dos espectros da Figura 4.6 e o da Figura 4.4, mostra que a Figura 4.8 corresponde a um tripleto. Supõe-se que esse tripleto é composto por dois sinais: um singleto e um dublete. A largura do sinal central que corresponderia ao

singleto é de aproximadamente 14 G sendo similar ao do elétron preso nas amostras de etanol puro da Figura 4.5, como também ao valor publicado por Yoshida e Higashimura⁽²⁷⁾ e por Smith e Pieroni⁽²³⁾.

O seguinte mecanismo poderia explicar o que possivelmente ocorre no nosso sistema gama irradiado:

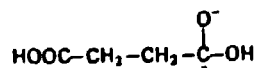


O singleto seria devido ao e_t^- , enquanto que o dublete seria devido ao radical aniônico do ácido succínico formado na equação (VI.8).

Para provar essa última afirmação o sistema etanol-ácido succínico gama irradiado foi posteriormente irradiado com lâmpada de mercúrio. Devido a essa irradiação o e_t^- desaparece transformando-se novamente em um elétron móvel, conforme a equação (VI.9).



Esse elétron móvel vai ser capturado pelo ácido succínico da mesma maneira que na equação (VI.8), formando o radical aniônico do ácido succínico. Assim, efetuando-se a subtração entre os espectros da Figura 4.7 e o da Figura 4.4, espera-se que somente o sinal correspondente ao radical do ácido succínico seja formado, sendo o que realmente ocorre, isto é, a formação de um dublete o qual está representado na Figura 4.9. Esse dublete, portanto, poderia ser atribuído ao radical aniônico do ácido succínico:



Como as medidas espectrais e irradiações foram feitas a 77 K, espera-se que a rotação da ligação C-C do ácido succínico não ocorra em presença de etanol a essa temperatura, sendo assim somente um próton do grupamento $-\text{CH}_2-$ interage com o spin do radical $-\overset{\text{O}^-}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{OH}$ dando origem a duas linhas no espectro RPE, correspondendo portanto a um dublete. O desdobramento para esse dublete é de 27,2 G sendo semelhante a 26,7 G do radical $\text{C}_2\text{H}_5-\text{COOH}^\cdot$ ⁽¹⁶⁾, que é um radical aniônico similar ao do ácido succínico. Este fato vem confirmar nossa suposição de que o dublete das Figuras 4.7 e 4.9 poderia ser atribuído realmente ao radical aniônico $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}^-}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{OH}$. Este radical aniônico é a principal espécie iônica primária formada na radiólise do ácido succínico.

Por outro lado, verifica-se de acordo com o Capítulo V, que o dosímetro de ácido succínico é fácil de preparar, de uso simples e estável a condições normais. A resposta desse dosímetro satisfaz a série de características essenciais para o seu uso, a saber:

- 1) A resposta é proporcional à dose de radiação gama.
- 2) É independente da energia de radiação gama.
- 3) É reprodutível.
- 4) É independente de forma cristalina em que se encontra o ácido succínico.

O dosímetro de ácido succínico foi testado satisfatoriamente no intervalo de dose de 4,0 a 18,0 Mrad, comprovando assim, sua aplicação em dosimetria de altas doses.

APÊNDICE I

O ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectrômetro utilizado em nossas experiências foi do tipo JES-ME-3 da JEOL LTD. Apresentamos aqui uma breve descrição do aparelho e de suas características principais. O espectrômetro RPE pode ser apresentado como sendo constituído de quatro sistemas principais: sistema fonte, sistema cavidade, sistema de modulação e detecção e sistema magnético.

Sistema Fonte

É o sistema no qual é gerada a onda eletromagnética que vai excitar a amostra previamente disposta em um campo magnético. O espectrômetro opera na banda X, ou seja, a onda, gerada por uma válvula eletrônica osciladora conhecida pelo nome genérico de "klystron", tem frequência da ordem de 9,4 GHz, situando-se portanto na região de microondas.

O "klystron" é protegido por um isolador que permite a transmissão da microonda, mas atenua fortemente quaisquer reflexões na direção contrária à transmissão, permitindo que as microondas circulem em um único sentido.

A frequência da microonda é determinada por meio de um medidor de ondas e a variação da intensidade do feixe ou potência da microonda é medida por um atenuador em miliwatts. A potência máxima da microonda é de 200 mW.

A onda propaga-se por um guia de ondas retangular.

Sistema Cavidade

A cavidade de ressonância empregada, designada por JES-UCX-2, é do tipo de reflexão. É uma cavidade cilíndrica de modo TE_{011} . O acoplamento entre a microonda de entrada e de saída é feito por um sistema em T.

O fator Q mede a capacidade da cavidade de amplificar a intensidade da microonda. Ele é definido como:

$$Q = \frac{\nu_r}{\Delta\nu} = \frac{\text{frequência de ressonância da cavidade}}{\text{diferença em frequência entre pontos em que a potência cai à metade}}$$

Sendo o valor de Q máximo quando a frequência de microondas é ν_r , torna-se importante que a saída do "klystron" seja precisamente fixa àquela frequência. Isto se consegue por um controle automático de frequência que mantém a saída do "klystron" na frequência de ressonância da cavidade.

Para o acoplamento entre a entrada e a saída da microonda a cavidade dispõe de um pequeno orifício, denominado "iris". Dado o emprego do sistema em T, outro ajuste é feito por uma agulha refletora que é inserida no guia de ondas.

Sistema de Detecção e Modulação

O espectrômetro tem como detetor um cristal diodo IN 23 que retifica a microonda convertendo-a em corrente contínua. Quando o campo magnético aproxima-se do valor de ressonância, a absorção de energia pela amostra provoca uma diminuição do fator Q da cavidade e um conseqüente decréscimo na microonda refletida. É essa variação que é detetada pelo cristal.

Para tornar discernível essa absorção de energia aplica-se um campo magnético de modulação cuja frequência é 100 kHz. Dessa maneira, o sinal resultante que é registrado, é a primeira derivada da curva de absorção. A amplitude da modulação varia entre 0,02 e 20 G.

O sinal registrado é o sinal aumentado por um amplificador de banda estreita.

Sistema Magnético

O campo magnético aplicado à amostra é fornecido por um eletro-ímã que gera um campo homogêneo entre suas peças polares. Nos 60 mm que separam os polos do eletro-ímã, a intensidade do campo pode variar entre 500 e 13500 Gauss.

A estabilidade do campo é da ordem de 5 mG sendo que em uso prolongado ela se mantém em torno de 70 mG/hora. Esta estabilidade é possível pelo fornecimento de energia por uma unidade que consegue gerar uma corrente de excitação altamente estabilizada.

Uma regulação efetiva do campo é assegurada por um elemento de efeito Hall que é parte integrante de uma unidade de varredura linear de campo. Esta unidade permite ainda: varredura rápida de campo; varredura linear em efeitos de histerese e saturação de fluxo; leitura da intensidade do campo em um mostrador digital e grande intervalo de variação do campo.

APÊNDICE II

PROGRAMA USADO NAS SUBTRAÇÕES DOS ESPECTROS DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA, (LINGUAGEM FORTRAN-IV)

```

C      SUBTRACTION OF ESR SIGNALS A-FAC*B
      DIMENSION A(300),B(300),C(300)
      READ(5,10)NA
C      NO OF ADDRESS
10     FORMAT(I4)
      READ(5,20)(A(IA),IA=1,NA)
      ESR SIGNAL OF A (FIRST DERIVATIVE)
20     FORMAT(10F7.1)
      READ(5,20)(B(IB),IB=1,NA)
C      ESR SIGNAL OF B
      WRITE(6,110)
110    FORMAT(1H1//5X,'FIRST DERIVATIVE ESR SIGNAL OF A'//)
      WRITE(6,120)(A(IW),IW=1,NA)
120    FORMAT(1H / .10(3X,F6.1))
      WRITE(6,130)
130    FORMAT(1H1//5X,'FIRST DERIVATIVE ESR SIGNAL OF B'//)
      WRITE(6,120)(B(JW),JW=1,NA)
      READ(5,10)NFAC
C      NO OF FACTOR
      DO 200 J=1,NFAC
      READ(5,30)FAC

```

AP. 11

```
C      MULTIPLICATION FACTOR
30  FORMAT(F5.3)
      DO 100 I=1,NA
      SIG=A(I)-FAC*B(I)
      C(I)=SIG
100  CONTINUE
      WRITE(6,140)FAC
140  FORMAT(1H1//5X,'SUBTRACTED SIGNAL NAMELY (SIGNAL A) -
      1FAC*(SIGNAL B)',5X,'FAC=',F5.3//)
      WRITE(6,120)(C(KW),KW=1,NA)
200  CONTINUE
      STOP
      END
```

ABSTRACT

A study ¹⁵ made of the effect of the gamma radiation dose and of the particle size of succinic acid (fine powder or large crystals) in relation with the formation of CO₂ and CO + H₂, which are the main gaseous products of radiolysis. A different yield of CO + H₂ ¹⁵ was found when the succinic acid ¹⁵ was used as powder compared to the material in the form of large crystals. The reason for this difference was searched, studying the influence of heating and sublimation of the succinic acid prior to irradiation. The influence, in the mentioned yield, of the surface area of succinic acid particles, of the presence of oxygen (air) and of the rapid recrystallization of the acid ¹⁵ was also studied.

The formation of intermediate species in the radiolysis of succinic acid ¹⁵ was examined. The system used ¹⁵ was ethanol-succinic acid at 77 K. Analysis ¹⁵ was made using an electronic paramagnetic resonance spectrometer.

It was shown ¹⁵ the possibility of using succinic acid as a dosimeter for high level gamma radiation doses.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AYSCOUGH, P. B. & THOMSOM, C. Electron spin resonance spectra of alkyl in γ -irradiated alkyl halides. *Trans. Faraday Soc.*, 58:1477-94, 1962.
2. BALES, B. L.; SCHWARTZ, R. N.; HANNA, M. W. ESR studies of radical fragments produced in X-irradiated disodium succinate. *J. chem. Phys.*, 51:1974-8, 1969.
3. BARTONICEK, B. Gamma radiolysis of solid succinic acid. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 5:361-9, 1973.
4. BARTONICEK, B. & PEJSA, R. On the use of solid succinic acid for dosimetric purposes. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 6:271-4, 1974.
5. BOX, H. C.; FREUND, H. G.; LILGA, K. T. Paramagnetic absorption of single crystals of succinic acid irradiated at low temperature. *J. chem. Phys.*, 42:1471-4, 1965.
6. HAWKE, J. G. & RAWSON, B. J. The radiation chemistry of crystalline glycollic acid. *J. phys. Chem.*, 75:1648-53, 1971.
7. HELLER, C. & McCONNELL, H. M. Radiation damage in organic crystals. 2. Electron spin resonance of (CO₂H)CH₂CH(CO₂H) in β -succinic acid. *J. chem. Phys.*, 32:1535-9, 1960.
8. KLINCK, R. E. ESR of single crystals of succinic acid irradiated at -80°C. *Bull. Am. phys. Soc.*, 11:314-5, 1966.
9. KLINCK, R. E. ESR of single crystals of succinic acid γ -irradiated at 195°K. *J. chem. Phys.*, 49:4722-4, 1968.
10. McCALLEY, R. C. & KWIRAM, A. L. Role of CO bound scission in the radiolysis of crystalline carboxylic acids. *J. chem. Phys.*, 53:2541-2, 1970.
11. MINC, S.; KECKI, Z.; KOSEK, S. EPR spectra of gamma irradiated single crystals of sodium succinate. *Nukleonika*, 10:371-4, 1965.
12. MIYAGAWA, I. ESR absorption of a trapped electron in an irradiated crystal. *Bull. Am. phys. Soc.*, 8:328, 1963.

13. MIYAZAKI, T.; FUJITANI, Y.; WAKAYAMA, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. The role of reaction sites in the radiolysis of solid succinic acid. *Bull. chem. Soc. Japan*, 44:984-8, 1971.
14. MIYAZAKI, T.; OKADA, S.; WAKAYAMA, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Effect of crystal size on the radiolysis of solid succinic acid. *Bull. chem. Soc. Japan*, 43:1907, 1970.
15. MOLIN, Y. N.; CHKHEIDZE, I. I.; BUBEN, N. Y.; VOEVODSKII, V. V. EPR spectra of irradiated dicarboxylic acids. *J. struct. Chem.*, 2:279-85, 1961.
16. UAKAJIMA, Y.; SATO, S.; SHIDA, S. ESR studies of carboxylic acid and ester-radical anions produced by γ -irradiation at 77°K. *Bull. chem. Soc. Japan*, 42:2132-6, 1969.
17. O'DONNELL, J. H. & SANGSTER, D. F. *Principles of radiation chemistry*. London, Arnold, 1970. p.160.
18. POOLEY, D. & WHIFFEN, D. H. Electron spin resonance of $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ in succinic acid. *Molec. Phys.*, 4:81-8, 1961.
19. READ, S. F. J. & WHIFFEN, D. H. ENDOR studies on a rotating methyl group. *Molec. Phys.*, 12:159-64, 1967.
20. REIMANN, A. L. *Vacuum technique*. London, Chapman & Hall, 1952. p.145-55.
21. SCHWARTS, R. N.; HANNA, M. W.; BALES, B. L. ESR studies of trapped $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radicals in X-irradiated succinic acid. *J. chem. Phys.*, 51:4336-40, 1969.
22. SILVA, L. G. A.; KIMURA, T.; MIYAZAKI, T. Effect of crystalline condition on radiolysis of solid succinic acid. *Radiat. Phys. Chem.*, 10:191-3, 1977.
23. SMITH, D. R. & PIERONI, J. J. Detection of trapped electrons in organic glasses after gamma irradiation at 4.2°K by electron spin resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.*, 45:2723-27, 1967.
24. SURUGUE, J., dir. *Techniques générales du laboratoire de physique*. 3. éd., Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1966. v.1, p.71-90.
25. TAMURA, N.; COLLINS, M. A.; WHIFFEN, D. H. ESR study of the free radicals in malonic acids after irradiation by X-rays at 77°K. *Trans. Faraday Soc.*, 62:2434-43, 1966.
26. TAMURA, N.; COLLINS, M. A.; WHIFFEN, D. H. Temperature dependence of the hyperfine couplings of the radicals trapped in irradiated ethyl and n-propyl malonic acids. *Trans. Faraday Soc.*, 62:1037-41, 1966.
27. YOSHIDA, H. & HIGASHIMURA, T. Electron spin resonance study of trapped electrons in irradiated organic at 4.2°K. *Can. J. Chem.*, 48:504-8, 1969.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMIC
Telex – 011-23592 IENA BR